

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

***“Calibración del sistema de nanoindentación adaptado al AFM y su aplicación a la caracterización de recubrimientos de PMMA reforzado con partículas de SiO<sub>2</sub>”***

Tesis que presenta

Magaly López Gómez

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Director de Tesis: Dr. Juan Muñoz Saldaña

TA404.2 L67 2004  
SSI-043  
6-VII-2005.  
DOJ - 2005

118861-1001

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado a través de la beca de maestría con número 165374.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por la confianza que depositó en mi al aceptar dirigir el presente trabajo de tesis. Especialmente le agradezco la paciencia y el tiempo que invirtió en compartirme sus conocimientos y experiencia en apoyo a mi formación integral.

A mis sinodales el Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán y Dr. Rafael Ramírez Bon por el tiempo dedicado a la revisión y las sugerencias aportadas a la tesis.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, por las prestaciones que me otorgó durante mi estancia en el programa de Maestría en Ciencias con especialidad en Materiales.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, al M.C. Jorge Luis Almaral Sánchez, al Dipl. Ing. Torben Scholz, al Prof. Dr. Rer. Nat. Gerold A. Schneider y al M.C. Efraín Rubio Rosas por el trabajo, tiempo y conocimientos que aportaron en esta tesis.

A todos mis amigos que me acompañaron en mi estancia en el CINVESTAV en el periodo en que curse la maestría y los que estuvieron ahí hasta el final. Gracias a Leonor Sanchez, Claudia Alicia Cortés, Laura Borrego, Jorge Luis Almaral, Rodrigo Mayén y Eduardo Elizalde por compartir conmigo conocimientos, proyectos, fiestas y momentos felices, de verdad muchas gracias.

## ***Dedicatoria***

*A mi madre Ma. del Rocío Gómez González por todo el apoyo que he recibido durante toda mi vida y por ser un ejemplo a seguir para mi.*

*A mi hermana Ma. del Rocío López Gómez por todos los momentos difíciles que hemos compartido.*

*A mis sobrinos Julio Eduardo y Diego Armando Arriola López por llenar de alegría mi vida.*

*A Daniel Arturo Canto Luna por motivarme a seguir adelante y no conformarme.*

## Índice

Índice .....	I
Lista de Tablas.....	III
Lista de Figuras .....	IV
Resumen. ....	VII
Abstract.....	VIII
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes Teóricos.....	3
2.1. Técnicas de Caracterización de Propiedades Mecánicas. ....	3
2.1.1. Microindentación. ....	4
2.1.2. Nanoindentación. ....	7
2.1.2.1. Modelo para extraer la dureza y el módulo elástico.....	9
2.1.2.2. Calibración de la Función de Área. ....	13
2.1.2.3. Sistema Nanoscope IV Dimension 3100.....	19
2.1.2.4. Sistema Hysitron Triboscope. ....	24
2.1.3. Modelos para el estudio de la dureza en películas delgadas.....	26
2.2. Materiales Compuestos. ....	28
2.2.1. Materiales Compuestos con Matriz de Polimetilmetacrilato.....	30
2.2.2. Recubrimientos. ....	36
3. Objetivos.....	38
4. Materiales y Procedimientos. ....	39
4.1. Materiales. ....	39
4.2. Procedimientos. ....	40
4.2.1. Obtención de los recubrimientos. ....	40
4.2.2. Nanoindentación. ....	40
4.2.2.1. Nanoscope IV Dimension 3100.....	41
4.2.2.1.1. Constante de Rigidez del Cantilever. ....	41
4.2.2.1.2. Determinación de la Deflexión del Cantilever en Función del Voltaje Aplicado: Sensibilidad.....	42
4.2.2.1.3. Determinación de la Función de Área. ....	44
4.2.2.1.4. Medición de la dureza y modulo de elasticidad de los recubrimientos. ....	47
4.2.2.2. Hysitron Triboscope. ....	47
4.2.2.2.1. Función de Área del Indentador y Complianza de la Máquina. ....	47
4.2.2.2.2. Medición de la Dureza y Modulo de Elasticidad de los recubrimientos. ...	48
5. Resultados y Discusión.....	50
5.1. Calibración del Equipo Nanoscope IV Dimension 3100. ....	50
5.1.1. Constante de Rigidez del Cantilever.....	50
5.1.2. Deflexión del Cantilever en Función del Voltaje Aplicado: Sensibilidad.....	51
5.1.3. Función de Área.....	56
5.2. Calibración del Equipo Hysitron Triboscope.....	71
5.2.1. Función de Área.....	71

5.3. Dureza y Modulo de Elasticidad de los Recubrimientos híbridos. ....	72
5.3.1. Sistema Hysitron Triboscope.....	73
5.3.2. Sistema Nanoscope IV Dimension 3100. ....	82
6. Conclusiones.....	94
7. Referencias Bibliográficas.....	96

## Lista de Tablas

Tabla 1. Valores utilizados para evaluar el efecto de la carga y la velocidad de indentación...	43
Tabla 2. Ángulos empleados en el cálculo de la función de área.....	69
Tabla 3. Parámetros encontrados con la adecuación al modelo. ....	80

## Lista de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del indentador piramidal Vickers .....	5
Figura 2. Indentador piramidal para dureza Knoop.....	6
Figura 3. (a) Ciclo típico de indentación. (b) Curva de carga contra profundidad de penetración.....	8
Figura 4. Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico.....	13
Figura 5. Vista superior de un indentador Berkovich y sus características geométricas.....	14
Figura 6. Diagrama esquemático del sistema de nanoindentación del Nanoscope IV Dimension 3100 en modo Tapping.....	22
Figura 7. Esquema de la generación de un gráfico de deflexión contra posición en el eje Z....	23
Figura 8. Esquema del sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope.....	25
Figura 9. Diagramas característicos para materiales (a) Elásticos ideales, (b) Rígido-plásticos y (c) Elastoplásticos.....	25
Figura 10. Polimerización del metilmetacrilato.....	30
Figura 11. Principales etapas en el proceso Sol-Gel utilizando TEOS como precursor. (a) Hidrólisis, (b) Condensación.....	32
Figura 12. Esquema de la formación de un recubrimiento híbrido a partir de sílice, un organosilano y MMA.....	34
Figura 13. Curva de deflexión contra distancia en el eje Z de donde se obtiene la sensibilidad.....	42
Figura 14. Ciclo de indentación, (a) manteniendo la carga fija y (b) manteniendo el tiempo de duración de la indentación fijo.....	43
Figura 15. Perfiles utilizados para obtener el tamaño del acumulamiento de material.....	46
Figura 16. Representación esquemática del ciclo de indentación bajo un experimento de cargas múltiples en diez pasos.....	48
Figura 17. Calibración de la constante de rigidez del cantilever. (a) sonda con número de serie 7465414, (b) sonda con número de serie 7955414.....	51
Figura 18. Grafico de carga-profundidad de penetración correspondiente a una indentación en oro.....	52
Figura 19. Variación de la sensibilidad con respecto a la carga con diferentes velocidades de indentación.....	53
Figura 20. Representación esquemática de los parámetros de la ecuación 31 a la gráfica experimental de variación de la sensibilidad del cantilever en función de la carga de indentación.....	54
Figura 21. Ejemplo de la adecuación del modelo a la gráfica promedio de resultados experimentales de variación de la sensibilidad del cantilever en función de la carga de indentación.....	55
Figura 22. Promedios de los resultados experimentales de la sensibilidad a diferentes velocidades de indentación obtenidas en el presente trabajo.....	56
Figura 23. Superficie de la muestra estándar de oro a utilizar como material rígido plástico ideal.....	57



Figura 24. Huellas de las indentaciones hechas aplicando cargas de (a) 18.23 $\mu\text{N}$ , (b) 42.39 $\mu\text{N}$ , (c) 66.84 $\mu\text{N}$ y (d) 91.91 $\mu\text{N}$ .....	58
Figura 25. Relación entre el área de contacto y la profundidad de penetración de indentaciones hechas con cargas pequeñas.....	59
Figura 26. Variaciones que se pueden tener cuando la punta se encuentra contaminada. ....	60
Figura 27. Área de contacto en función de la profundidad de penetración. ....	61
Figura 28. Imágenes de AFM de indentaciones hechas con diferentes ángulos de barrido. ....	62
Figura 29. Efecto del ángulo de barrido sobre la relación del área de contacto contra la profundidad de penetración.....	62
Figura 30. Relación entre el área de contacto y profundidad de penetración con varias cargas, para un ángulo de barrido de $0^\circ$ (a) y $45^\circ$ (b). ....	63
Figura 31. Huellas de las indentaciones hechas con diferentes valores de Corrección de la inclinación del indentador.....	64
Figura 32. Medición de la altura de la acumulación de material alrededor de la huella en el programa Nanoscope III . [Nan01] .....	65
Figura 33. Altura del acumulamiento del material para cada valor de Corrección de la inclinación del indentador.....	65
Figura 34. Área de contacto proyectada de las huellas realizadas con diferentes valores de corrección de la inclinación del indentador. ....	66
Figura 35. Imagen de las indentaciones en oro con distintos valores de corrección de la inclinación del indentador, [Bin01]. ....	67
Figura 36. Esquema de la medición de los ángulos característicos de una huella producida por indentación. ....	68
Figura 37. Comparación de (a) la función de área determinada por diferentes métodos y (b) con la función ideal para una punta Berkovich.....	70
Figura 38. Función de área de la punta indentadora de diamante con geometría Berkovich utilizada en el sistema Hysitron Triboscope. ....	71
Figura 39. Dureza y módulo de elasticidad de cuarzo fundido. ....	72
Figura 40. Ciclo de carga aplicado a la muestra con relación molar 1.0:0.5:0.1 (TEOS:MPS:MMA) en el sistema Hysitron Triboscope. ....	73
Figura 41. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.5 TEOS:MPS) obtenidos con el sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope.....	76
Figura 42. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA) .....	76
Figura 43. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:2.0 TEOS:MPS).....	77
Figura 44. Adecuación de la dureza al modelo de Korsunsky, (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) dureza contra profundidad de penetración del todo el material compuesto y (d) dureza contra $\beta$ de todo el material compuesto (relación molar 1.0:0.5:0.5 TEOS:MPS:MMA). ....	78
Figura 45. Adecuación de la dureza al modelo de Korsunsky, (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) dureza contra profundidad de penetración de todo el material compuesto y (d)	

	dureza contra $\beta$ de todo el material compuesto (relación molar 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA) .....	79
Figura 46.	Adecuación de la dureza al modelo de Korsunsky, (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) dureza contra profundidad de penetración del todo el material compuesto y (d) dureza contra $\beta$ de todo el material compuesto (relación molar 1.0:0.5:2.0 TEOS:MPS:MMA) .....	80
Figura 47.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad (b) contra profundidad de penetración de una muestra de vidrio organosilicato (TEOS).....	81
Figura 48.	Curva de carga contra profundidad de penetración de la muestra con relación molar de 1.0:0.5:1.0 (TEOS:MPS:MMA) obtenida en el sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100.....	82
Figura 49.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice con acoplante (relación molar 1.0:0.5 TEOS:MPS).....	83
Figura 50.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.25 TEOS:MPS:MMA) .....	83
Figura 51.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.5 TEOS:MPS:MMA) .....	84
Figura 52.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.75 TEOS:MPS:MMA) .....	84
Figura 53.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA) .....	85
Figura 54.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:1.5 TEOS:MPS:MMA) .....	85
Figura 55.	Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:2.0 TEOS:MPS:PMMA) .....	86
Figura 56.	Dureza de la capa superficial e intermedia en función de la concentración de PMMA. ....	87
Figura 57.	Dureza del recubrimiento preparado con la relación molar de 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA medida con los dos sistemas de nanoindentación.....	88
Figura 58.	Esquema de la penetración a una misma profundidad de las puntas de cada uno de los sistemas de nanoindentación. ....	89
Figura 59.	Esquema del esfuerzo causado por la indentación de cada una de las puntas. ....	90
Figura 60.	Esquema de la hipótesis del comportamiento de la dureza en el caso de (a) una película dura sobre un sustrato suave, (b) una película suave sobre un sustrato duro y (c) la combinación de las dos anteriores. Cuando se miden con indentadores con claras diferencias en la geometría. ....	92

## Resumen.

Con el método de nanoindentación es posible determinar propiedades mecánicas de la superficie de materiales, como la dureza, el modulo de elasticidad, el porcentaje de recuperación elástica, la tenacidad a la fractura, etc. El requisito más importante es el conocimiento de la función de área ( $A_c=f(hc)$ ) de la punta de indentación utilizada durante la prueba. Esto es debido a que la mayoría de las propiedades a medir están en función directa del área de contacto. En este estudio se determinó la función de área de una punta de diamante de geometría de base triangular, la cual pertenece al sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100. El procedimiento consistió en analizar una serie de indentaciones hechas sobre un estándar de oro aplicando cargas en todo el rango de fuerza del sistema (0-120  $\mu\text{N}$ ), cuyas huellas se utilizaron como un negativo de la punta de diamante. Adicionalmente se propone un método para determinar la sensibilidad del cantilever. Este es un parámetro que relaciona el movimiento del piezoeléctrico (en la dirección Z), medido en nm y la deflexión del cantilever obtenida del sensor fotodiodo de cuadrantes, medida en Volts. Para ello se utilizó un estándar de zafiro sobre el cual se hicieron indentaciones y del grafico de fuerza obtenido se calcula la sensibilidad como la pendiente en la región de contacto. Nuevamente se aplicaron cargas que corresponden a todo el rango de fuerza de este sistema de indentación. En un gráfico de sensibilidad contra carga se observó que la sensibilidad varía con respecto a la carga aplicada, en una relación exponencial decreciente. Como conclusión se establece que en las pruebas de nanoindentación con este equipo, donde comúnmente se utiliza la sensibilidad como un promedio de todos los valores obtenidos con diferentes cargas, se deberá alimentar al equipo el valor de la sensibilidad correspondiente a la carga que será utilizada durante la prueba.

Por otro lado se hicieron pruebas de nanoindentación en películas de polimetilmetacrilato (PMMA) reforzadas. Los recubrimientos híbridos de sílice - PMMA preparados con diferentes relaciones molares de TEOS:MMA fueron fabricados por el método de sol-gel con modificaciones en cuanto a la ruta de preparación y usando un compuesto bifuncional como agente acoplante (MPS), con contenidos constantes de 0.5 M con relación al TEOS para todas las muestras. Las propiedades mecánicas de los recubrimientos fueron analizadas con dos sistemas de nanoindentación que permiten el análisis en diferentes escalas de carga y profundidad de penetración: Hysitron Triboscope (0-10mN) y Nanoscope IV Digital Instruments (0-120  $\mu\text{N}$ ). El análisis de la dureza de las películas se complementó aplicando el modelo del trabajo efectivo de indentación, por medio del cual se separa la respuesta mecánica del sustrato de vidrio Corning. Los resultados indican claramente propiedades mecánicas mejoradas de los híbridos preparados comparadas con recubrimientos acrílicos convencionales ( $\sim 200$  MPa), que van desde el triple hasta en más de un orden de magnitud a diferentes relaciones molares de los reactivos. Es importante resaltar que el mecanismo de reforzamiento es mucho mayor en la superficie de los recubrimientos disminuyendo paulatinamente con mayores profundidades de penetración. Finalmente, se reporta el comportamiento de la dureza comparando todas las películas ensayadas, la cual disminuye no linealmente con el incremento en contenidos de PMMA.

## Abstract.

Using the nanoindentation technique it is possible to determine superficial mechanical properties of materials, like hardness, elastic modulus, fracture toughness, etc. Known of the area function ( $A=f(hc)$ ) of the indenter tip used during the test is required. This is because the most of the properties mentioned before, are directly related with the contact area. In this study a three sided pyramid diamond tip area function was determined, which belongs to the Nanoscope IV Dimension 3100 nanoindentation system. The procedure consisted of the analysis of a series of indents obtained applying loads from 10-120  $\mu\text{N}$ , the indents were used like a diamond tip negative. Furthermore, in this research a method to obtain the cantilever's sensitivity was proposed. The sensitivity is a parameter that relates piezoelectric movement (Z direction) in nm and the cantilever's deflection obtained from the photodiode detector, in Volts. The force plot obtained from the indentations made on a sapphire standard sample was used to calculate the sensitivity as the contact section slope. Loads on the full rank in this system, were analyzed again. In a plot of sensitivity Vs load was observed that the sensitivity it's different for each applied load, getting a decreasing exponential relation. Is established, as a conclusion, that it should be used the sensitivity corresponding to each load during the test instead of the media of all the sensitivity values obtained with different loads. On the other side nanoindentation tests were made on reinforced polymethylmethacrylate (PMMA) thin films. The hybrid film of silica – PMMA were prepared by sol-gel with some differences in the preparation and adding a bifunctional compound as bind agent (MPS), with constant quantities of 0.5 M related to TEOS in all samples. Their mechanical properties were studied using two nanoindentation systems which allows different load and penetration depth scales: Hysitron Triboscope (0-10  $\mu\text{N}$ ) and Nanoscope IV Digital Instruments (0-120  $\mu\text{N}$ ). The film hardness was analyzed applying work of indentation approach which can isolate the substrate's mechanical answer. The results clearly point to improved mechanical properties of the hybrid film, this compared with common acrylic films ( $\sim 200$  MPa), the hardness is from tree times to more than an magnitude order in different molar relations of TEOS:MMA. It's really important to emphasize that the reinforcement mechanism is grater in the film surface diminishing gradually with bigger penetration depths. Finally, the hardness behavior comparing all samples is reported, it diminish with more contents of PMMA in a no linear relation.

## **1. Introducción.**

En un esfuerzo por producir materiales con características mejoradas, en las últimas décadas se le ha dado gran importancia a los materiales llamados compuestos. Dentro de este tipo de materiales se encuentran los híbridos. La combinación de una estructura inorgánica y otra orgánica en los materiales híbridos, ha alcanzado hoy día mezclas a escala nanométrica, esto es, prácticamente a escala molecular [Rub04]. El sistema híbrido de PMMA reforzado con partículas de sílice ha sido reportado como un caso de éxito en donde se aprovechan las propiedades de elasticidad y transparencia del PMMA y de alta resistencia al rayado a través de altos valores de dureza de la sílice. La fabricación de estos materiales en forma de películas ofrece múltiples posibilidades de aplicación que van acompañados con diversas dificultades para su caracterización, particularmente en cuanto a la optimización de sus propiedades mecánicas.

En películas delgadas, las propiedades mecánicas como la dureza, el módulo de elasticidad, la tenacidad a la fractura, el porcentaje de recuperación elástica y la rigidez de diversos materiales, pueden ser determinadas por medio del método de nanoindentación. En este método se requiere entre otros datos del conocimiento de la función de área [Oli92]. Dicha función relaciona el área proyectada de contacto del indentador  $A$  con su profundidad de contacto  $h_c$  [Hay98, Tsu97, Oli92]. Uno de los métodos utilizados para determinar la función de área se fundamenta en el conocimiento previo de la geometría ideal del indentador. Este método de análisis involucra un factor de error en los cálculos cuando se ensayan profundidades de penetración a nivel nanométrico (nanoindentación). Esto es debido a que normalmente el indentador sufre de un desgaste de la punta, consecuencia de la fricción a la que se somete cuando se utiliza sobre todo en materiales muy rígidos. Otro método para determinar la función de área consiste en hacer una serie de indentaciones a diferentes profundidades de penetración en un material con propiedades elásticas conocidas [Asm].

En la actualidad, existen en el mercado diferentes configuraciones de sistemas de nanoindentación. En este trabajo se utilizaron dos sistemas comerciales, el sistema Triboscope

de la firma Hysitron y el sistema que viene como módulo adicional de medición en el equipo Nanoscope IV Dimension 3100. Particularmente en este último sistema, para que las curvas de fuerza contra profundidad de penetración sean representadas adecuadamente es necesario conocer la sensibilidad de la viga voladiza que soporta a la punta, también llamado cantilever (Sens. TM Deflection). La sensibilidad es un parámetro que relaciona el movimiento del piezoeléctrico (en la dirección Z), medido en nm y la deflexión del cantilever obtenida del sensor fotodiodo de cuadrantes, medida en Volts [Dig00]. Éste parámetro se utiliza como un factor para convertir la deflexión del cantilever de Volts a nanómetros y se calcula a partir de la pendiente del gráfico de fuerza en la región de contacto, sus unidades son nm/V. En el método comúnmente utilizado para calcular la sensibilidad del cantilever se utiliza una muestra estándar, por ejemplo un material rígido-elástico como el zafiro, en el cual se hacen nanoindentaciones variando la carga, se determina la sensibilidad en cada carga y después se hace un promedio de todas ellas. El valor de la sensibilidad obtenido de esta manera se emplea en cada una de las indentaciones que se realicen en esa misma sesión. Sin embargo se ha detectado que las curvas de fuerza contra profundidad de penetración registradas en el equipo Nanoscope IV Dimension 3000 no tienen el comportamiento esperado, incluso en materiales con propiedades conocidas, lo cual es indicativo de deficiencias en este método de calibración.

En este trabajo de investigación se desarrolló por un lado, un método de calibración del equipo de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3000 para optimizar la utilización de la sensibilidad del cantilever en los ensayos de indentación a diferentes cargas. Adicionalmente, se obtuvo experimentalmente la función de área a partir de indentaciones hechas sobre un material con muy poca o nula recuperación elástica (rígido-plástico) de forma que la huella de la indentación sea un negativo de la geometría del indentador [Asm]. Así mismo se evaluó experimentalmente el efecto de la corrección de la inclinación del indentador, el ángulo de barrido y la carga aplicada sobre la función de área. Finalmente, se caracterizaron las propiedades mecánicas utilizando los dos sistemas de nanoindentación mencionados de diversas muestras en forma de películas delgadas de un material híbrido. En este material el componente orgánico fue el polimetilmetacrilato (PMMA) y la parte inorgánica fue sílice, mismo que fue fabricado en el CINVESTAV. Estos dos componentes pudieron ser combinados en un proceso de Sol-Gel, con la ayuda de un agente acoplante.

## **2. Antecedentes Teóricos.**

### **2.1. Técnicas de Caracterización de Propiedades Mecánicas.**

De acuerdo con la definición de Martens, la dureza se entiende como la resistencia de un cuerpo contra la penetración de un segundo cuerpo [Mar98]. Esta simple definición choca con la necesidad de cuantificar a la dureza como una unidad física. Históricamente, uno de los primeros intentos fue el establecimiento de una escala de dureza por medio de rayado. Fue todavía Reamar quien probó la dureza de acero rayándolo con diferentes minerales en 1722. Posteriormente Mohs estableció su escala de dureza [Moh22], en la cual al material "A" que puede rayar al material "B" pero no puede ser rayado por B se le asigna un valor de dureza mayor, es decir se tiene una escala relativa. La escala de Mohs que a menudo es utilizada en mineralogía, no ha encontrado una utilización amplia en la física del estado sólido, en la que la dureza por indentación ha sido preferida para caracterizar la resistencia de un material contra la deformación plástica [Tab51] [Tab96]. Johan Brinell introdujo una prueba en la cual una esfera dura fue presionada sobre una muestra. La relación de la fuerza aplicada o carga ( $P$ ) y el área proyectada de contacto ( $A_c$ ) fue definida como dureza, definición que es utilizada aún en la actualidad [Tab51, Mcc99]. Las variaciones de la prueba se han manifestado en diferentes geometrías del indentador, generando diferentes escalas de dureza tales como las de Knoop, Vickers y Rockwell, sin embargo el principio sigue siendo el mismo [Lys49].

La prueba estándar de Brinell [Mcc99], utiliza una esfera de carburo de tungsteno o de acero, con un diámetro de 10mm, la cual es presionada en la superficie plana de la muestra bajo una carga de 3000 kg. La carga se mantiene por 30 s y una vez que se retira la carga el diámetro de la impresión o huella que permanece en la superficie se mide con ayuda de un microscopio óptico (10X). El número de dureza de Brinell B (BHN) se define como la relación de la carga con el área de contacto  $A_c$ , en  $\text{kg}/\text{mm}^2$ , la cual esta dada en términos del diámetro de la esfera  $D$  y el diámetro  $d$  o de la profundidad de la impresión  $t$ :

$$B = BHN = \frac{P}{A_c} = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} = \frac{P}{\pi Dt} \quad 1$$

En 1908 Meyer [Mey08], propuso utilizar el área proyectada  $A$  en lugar del área de contacto  $A_c$ . El valor de dureza obtenida por el uso del área proyectada, con un indentador esférico, es denominado dureza de Meyer:

$$M_B = \frac{4P}{\pi d^2} \quad 2$$

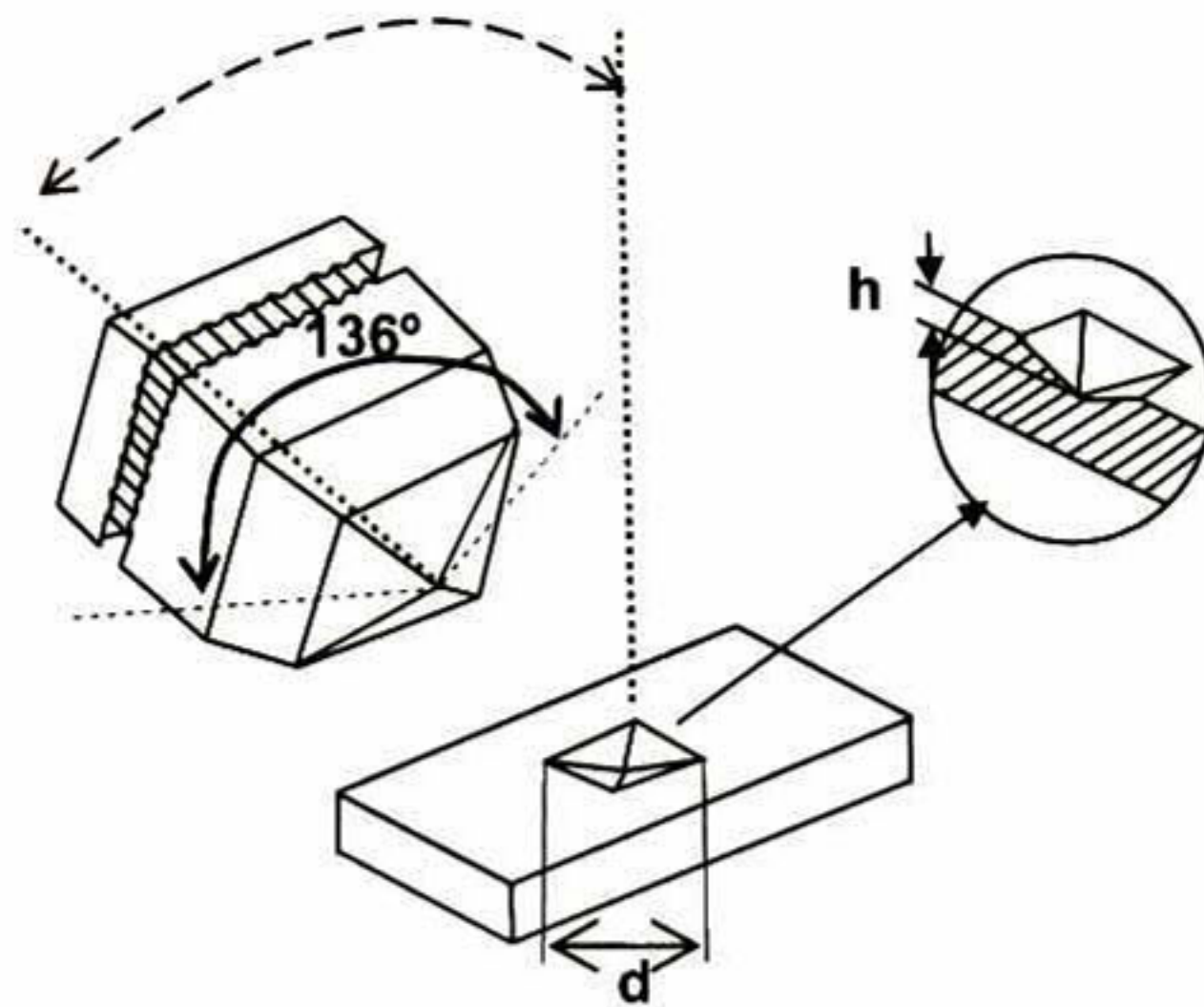
Este método provee una mejor aproximación a la presión promedio sobre el área de contacto.

### 2.1.1. Microindentación.

El método de Brinell resulta adecuado en el caso de muestras en volumen, sin embargo, cuando es necesario obtener la dureza en muestras más pequeñas o en materiales frágiles se requiere que la huella tenga un tamaño y volumen de deformación reducidos. Esto es cierto también cuando se quiere determinar la dureza de algún constituyente micro estructural de una aleación. La microindentación ha sido utilizada exitosamente en estos casos [Voo98, Mcc99].

El primer equipo para medir dureza por microindentación fue desarrollado en 1925 por Smith y Sandland [Voo98]. Ellos diseñaron un indentador en forma de pirámide con base cuadrada hecho de diamante con un ángulo entre caras de  $136^\circ$  al cual se le denominó de geometría Vickers (Figura 1). La geometría simétrica, es decir que independientemente de la profundidad de penetración sus caras tienen el mismo ángulo con respecto a la superficie de la muestra, arrojaba valores de número de dureza idénticos a los números de Brinell. Este hecho hace que la prueba de dureza Vickers sea ampliamente aceptada y muy fácil de implementar. En esta prueba se utilizan cargas desde 1 hasta 100 kgf, con tiempos de carga de 10 a 15 s.





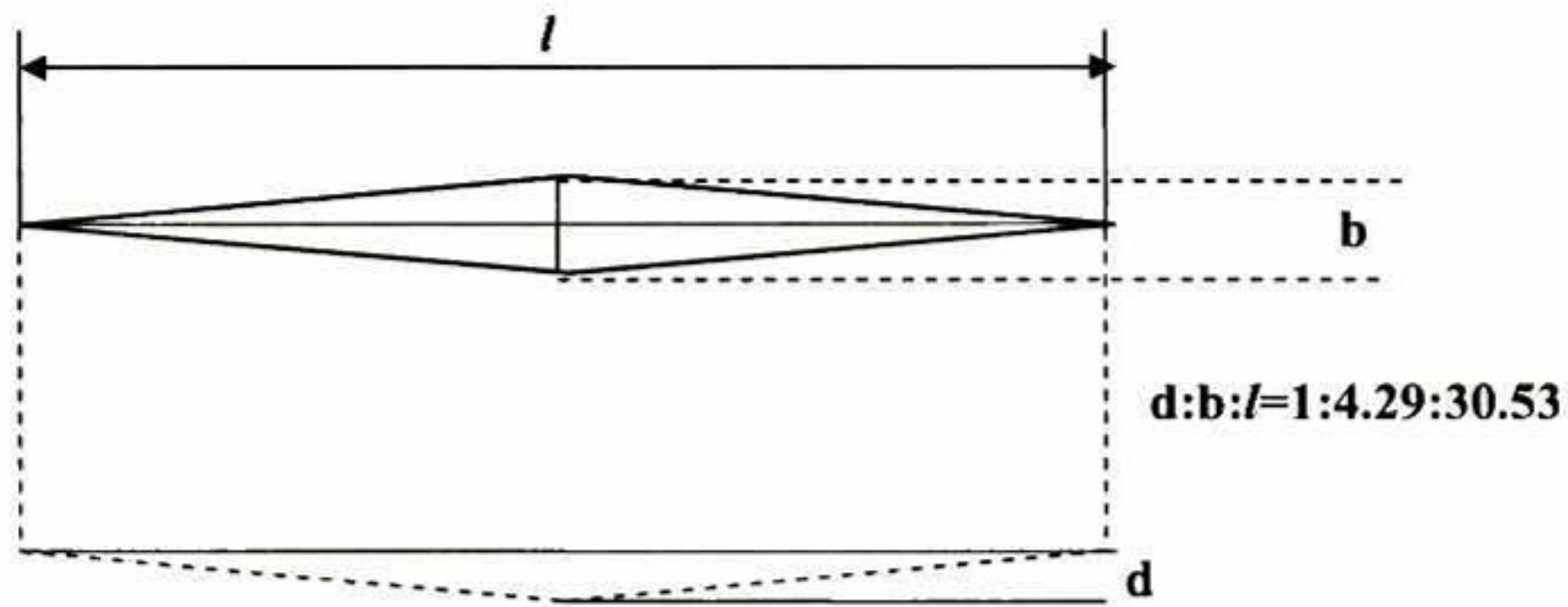
**Figura 1. Representación esquemática del indentador piramidal Vickers**

El valor de dureza Vickers,  $H_v$ , se obtiene de una relación entre la carga aplicada y el área proyectada de contacto. Con la geometría piramidal dada, la dureza es expresada por

$$HV = \frac{P}{A_c} = 2 \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \frac{P}{d^2} = \frac{1.854P}{d^2} \quad 3$$

Donde  $\theta$  es el ángulo entre las caras opuestas del diamante ( $136^\circ$ ),  $P$  es la carga aplicada en kgf y  $d$  es la diagonal de la indentación en mm. Debe notarse que la profundidad de la indentación  $h$  es de aproximadamente una séptima parte de la diagonal [Lys49].

De forma alternativa, para obtener una mayor dimensión del área proyectada con una menor profundidad de penetración, Knoop y colaboradores [Kno39], propusieron la geometría que se muestra en la Figura 2. Esta provee una huella en la cual la diagonal más grande ( $l$ ) es 7.11 veces más larga que la diagonal en la dirección contraria ( $b$ ).



**Figura 2. Indentador piramidal para dureza Knoop.**

El indentador para microdureza normalmente está acoplado a un microscopio óptico con el fin de localizar el punto en donde se aplicará la carga y además para medir la huella de la indentación. Para eliminar el tiempo requerido en la observación al microscopio de la huella, Rockwell introdujo una prueba en la cual un indentador esférico o cónico es forzado en una superficie y la profundidad de penetración es estimada con un medidor de cuadrante (dial gauge). Con el fin de proporcionar un contacto firme con la superficie, el medidor de cuadrante se establece en una marca de referencia mientras que se aplica una carga menor. Entonces se aplica la carga máxima (total). Para eliminar los efectos elásticos, se mide el cambio neto en la penetración una vez que se ha regresado la carga al valor menor. Para proporcionar una escala de valores que se incremente con la dureza, el número de dureza Rockwell está definido por una ecuación de la forma siguiente, y puede ser leído directamente de un dispositivo de medición.

$$R = C_1 - C_2 \Delta t_{mm} \quad 4$$

Donde  $C_1$  y  $C_2$  son coeficientes que dependen del tipo de indentador y de la carga utilizada, y  $t_{mm}$  es el cambio neto en la penetración.

### **2.1.2. Nanoindentación.**

Debido a la tendencia que existe actualmente de obtener materiales de dimensiones cada vez más pequeñas es necesario comprender las propiedades mecánicas de volúmenes reducidos de material, como es el caso de los recubrimientos delgados. La reducción en la escala podría cambiar el comportamiento de un material comparado con el del mismo material en volumen o bulto. La nanoindentación es un medio para caracterizar las propiedades locales de pequeños volúmenes y para investigar los esfuerzos internos de recubrimientos delgados. Esta técnica mide la dureza de materiales a través de la detección continua de la carga y el desplazamiento de un indentador sobre un punto de la superficie de una muestra sólida.

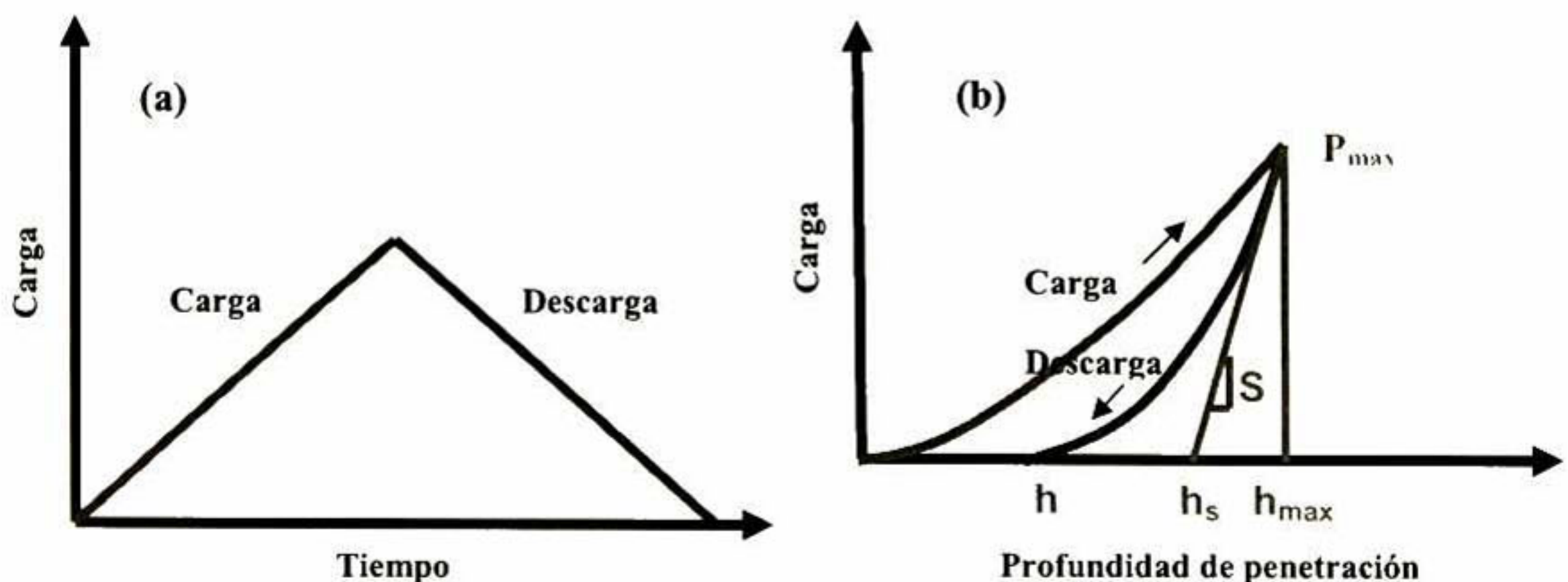
El término nanoindentación a menudo se aplica a tres escalas ligeramente diferentes, dependiendo de la capacidad del instrumento. Iniciando por la mayor, existen pruebas de nanoindentación en las que se aplican cargas del orden de los miliNewtons, causando desplazamientos desde cientos hasta miles de nanómetros. Esta se encuentra justo por debajo de la que se conoce como microindentación. En el siguiente rango, se aplican cargas desde 10 hasta 10000  $\mu\text{N}$ , midiendo desplazamientos de cientos de nanómetros. Existe una técnica de indentación a una escala todavía menor, se utilizan cargas hasta de 120  $\mu\text{N}$  teniendo penetraciones del orden de los 100 nm, la cual utiliza un cantilever de microscopio de fuerza atómica especializado que tiene una punta de diamante, el cual se utiliza como nanoindentador. Esta técnica ofrece grandes ventajas en el caso de que se requieran medir las propiedades mecánicas de recubrimientos muy delgados, ya que tiene sensibilidad desde profundidades de penetración de unos cuantos nanómetros. Sin embargo, está limitado al análisis de materiales suaves. El término nanoindentación también es sinónimo de indentación instrumentada o indentación con control de la carga y el desplazamiento (Ingles: load and depth sensing indentation) [Mcc04].

Las mediciones hechas mediante la técnica de nanoindentación en la que se emplea un microscopio de fuerza atómica son empleadas como una medida relativa, esto es en gran parte debido a la pobre información que se tiene sobre la forma de la punta montada en el cantilever [Van00].

Cada una de las diferentes escalas de medición tiene sus propias aplicaciones e instrumentación específicas. Se ha reportado que las mediciones con diferentes escalas proporcionan aspectos diferentes sobre la respuesta mecánica de un material [Mcc04], principalmente determinadas por el volumen del material ensayado. Existen características de la superficie, suposiciones en los cálculos y otras posibles distorsiones que son únicas para cada régimen de tamaño. Juntas unen el espacio entre la microindentación hasta cerca de la escala de simulaciones atómicas [Mcc04].

El método tradicional de nanoindentación implica forzar un indentador de geometría conocida en la superficie de un material mientras que se registra continuamente la carga aplicada sobre el indentador, su desplazamiento dentro de la superficie y el tiempo del experimento. Normalmente los datos se adquieren por lo menos durante un ciclo completo de carga y descarga. Los datos de descarga se analizan de acuerdo al modelo de Oliver y Pharr para la deformación plástica y el módulo elástico [Oli92].

La Figura 3 muestra un ciclo típico de carga en función del tiempo y la curva de carga-desplazamiento correspondiente. La porción de la curva que corresponde al ciclo de carga mide la resistencia del material a la penetración. La proporción de recuperación de la profundidad del material durante el ciclo descarga esta directamente relacionada al grado de plasticidad y a la deformación con recuperación elástica [Mcc04].



**Figura 3. (a) Ciclo típico de indentación. (b) Curva de carga contra profundidad de penetración.**

La curva de carga-profundidad de penetración junto con los diagramas de esfuerzo-deformación, se pueden considerar como una huella digital de las propiedades mecánicas del material que está siendo estudiado [Erl00]. A partir de la curva de carga-profundidad de penetración se puede obtener la profundidad de penetración a la carga máxima,  $h_{\max}$ , la profundidad de penetración después de la descarga o final,  $h_f$ , la profundidad de penetración de la línea tangente a la curva al inicio de la descarga,  $h_s$ , y la rigidez  $S$ . Estos parámetros son utilizados para el cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad, como se explicará posteriormente.

Un factor importante que influye en las propiedades medidas del material es la geometría de la punta del indentador. En general, los indentadores afilados geoméricamente simétricos (con ángulos que no varían con respecto a la profundidad de penetración) tales como el indentador Berkovich, en forma de pirámide triangular, son útiles cuando se desea medir propiedades a la menor escala posible. Además, no tiene mayores imperfecciones y es fácil de calibrar. Por lo tanto la relación fuerza/área puede ser calculada confiablemente a muy pequeñas cargas. Las propiedades que rutinariamente se determinan con el indentador Berkovich son la dureza y el módulo elástico. Cuando la temperatura de la muestra se puede controlar, también es posible determinar parámetros característicos de flujo de plásticos térmicamente activados, tales como la energía de activación y el exponente de esfuerzo para creep.

#### **2.1.2.1. Modelo para extraer la dureza y el módulo elástico.**

Los fundamentos matemáticos para el problema del contacto de indentación fueron considerados desde hace más de un siglo por Boussinesq [Bou85] (para un cuerpo elástico cargado por un indentador rígido simétrico en el eje) y Hertz [Her81]. Love utilizó este método para derivar soluciones para indentadores cilíndricos [Lov29] y cónicos [Lov39]. Sin embargo, una solución para el problema del contacto fue derivado en 1945 por Sneddon [Sne65], quien estableció un procedimiento analítico para obtener las relaciones entre la carga, el desplazamiento y el área de contacto para un indentador de geometría simple pero simétrico en el eje. La relación de carga-desplazamiento puede ser expresada como:

$$P = \alpha h^m$$

5

donde  $P$  es la carga aplicada,  $h$  es el desplazamiento total elástico del indentador (profundidad de penetración),  $m$  es un factor que depende de la geometría del indentador (por ejemplo 1 para una punta cilíndrica plana y 2 para una cónica) y  $\alpha$  es una constante. Stillwell y Tabor [Sti61] experimentaron con indentadores cónicos y revelaron que después de la descarga impresión era todavía cónica, sin embargo, la profundidad se había recuperado, resultando en un mayor ángulo interno de la punta. Por lo tanto, las soluciones del contacto elástico podrían ser aplicadas y la plasticidad tomada en cuenta, tomando en consideración la forma de la superficie deformada. Con esos resultados, ellos demostraron que el módulo elástico y el tamaño de la impresión de contacto podrían ser derivadas adecuadamente desde de la curva de descarga y la cantidad total del desplazamiento recuperado (Figura 3).

Otro desarrollo clave fue la definición del modulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ), el cual incluye el efecto de indentadores no rígidos en el comportamiento de la carga-desplazamiento, por medio de la ecuación siguiente:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

6

donde  $E$  y  $\nu$  son el modulo de elasticidad o de Young y la razón de Poisson, respectivamente, para la muestra y  $E_i$  y  $\nu_i$  son las cantidades correspondientes al indentador. Los primeros experimentos para obtener datos de carga-desplazamiento que podrían ser utilizados para extraer el modulo elástico, fueron hechos por Bulychev y colaboradores [Bul75], utilizando un equipo de microdureza. Ellos analizaron los datos de acuerdo a la ecuación

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

7

donde  $S$  es la rigidez en el contacto entre el indentador y la muestra, es decir, la pendiente de la porción superior de los datos de descarga (Figura 3), y  $A$  es el área proyectada del contacto elástico que puede obtenerse por distintos métodos algunos de los cuales serán explicados posteriormente. La ecuación 7 tiene su origen en la teoría del contacto elástico, sin embargo fue originalmente derivada para un indentador cónico. Bulychev y colaboradores [Bul75], demostraron que la ecuación podría ser aplicada para indentadores esféricos y cilíndricos. Subsecuentemente, Pharr y colaboradores [Pha92] encontraron que la ecuación 7 aplica para cualquier indentador que pueda ser descrito como un cuerpo de geometría que varíe homogéneamente con la profundidad. Además, King [Kin87], utilizando un método de elemento finito, señaló que cuando la ecuación 7 se reescribe como

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_r \sqrt{A} \quad 8$$

puede ser aplicada a indentadores piramidales de sección transversal cuadrada (tipo Vickers) y de sección transversal triangular (tipo Berkovich), siendo  $\beta$  1.012 y 1.034, respectivamente.

A finales de los 1980's Doerner y Nix [Doe86], presentaron un método para determinar la dureza y el modulo a partir de datos de carga-profundidad de penetración utilizando la ecuación 7. Conociendo el área de contacto, la dureza  $H$ , la cual es equivalente a la presión promedio bajo el indentador, es calculada a partir de

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad 9$$

donde  $P_{\max}$  es la carga máxima aplicada por el indentador.

Sin embargo el planteamiento anterior no toma en cuenta la recuperación elástica de los materiales. Oliver y Pharr [Oli92] han desarrollado un procedimiento que explica la recuperación elástica expandiendo las suposiciones desarrolladas por Loubet y colaboradores y Doerner y Nix [Lou86, Doe86], sin suponer que el indentador tiene una geometría plana. El

método expresa la relación carga-desplazamiento derivada en la ecuación 5, que funciona para materiales puramente elásticos, de la forma más general que se presenta a continuación:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad 10$$

donde el desplazamiento total es ahora modificado por la profundidad de la huella de la indentación, siendo  $h_f$  el desplazamiento final después de completar la descarga, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3 (b). Una desventaja del análisis propuesto por Oliver y Pharr es que la relación sugerida de ley de potencias no toma en cuenta ninguna plasticidad residual presente en un material elástico/plástico. Su procedimiento de análisis inicia rescribiendo la ecuación 8 como

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad 11$$

la cual relaciona el módulo reducido,  $E_r$ , con el área proyectada  $A$ , y la rigidez medida  $S$ . Entonces la curva de descarga es ajustada a la relación de ley de potencias de la ecuación 10, donde  $\alpha$ ,  $m$  y  $h_f$  son parámetros del ajuste determinados empíricamente. La rigidez de descarga es obtenida por diferenciación de la relación de carga-profundidad de penetración justo en la profundidad máxima,  $h=h_{\max}$ , llegando a:

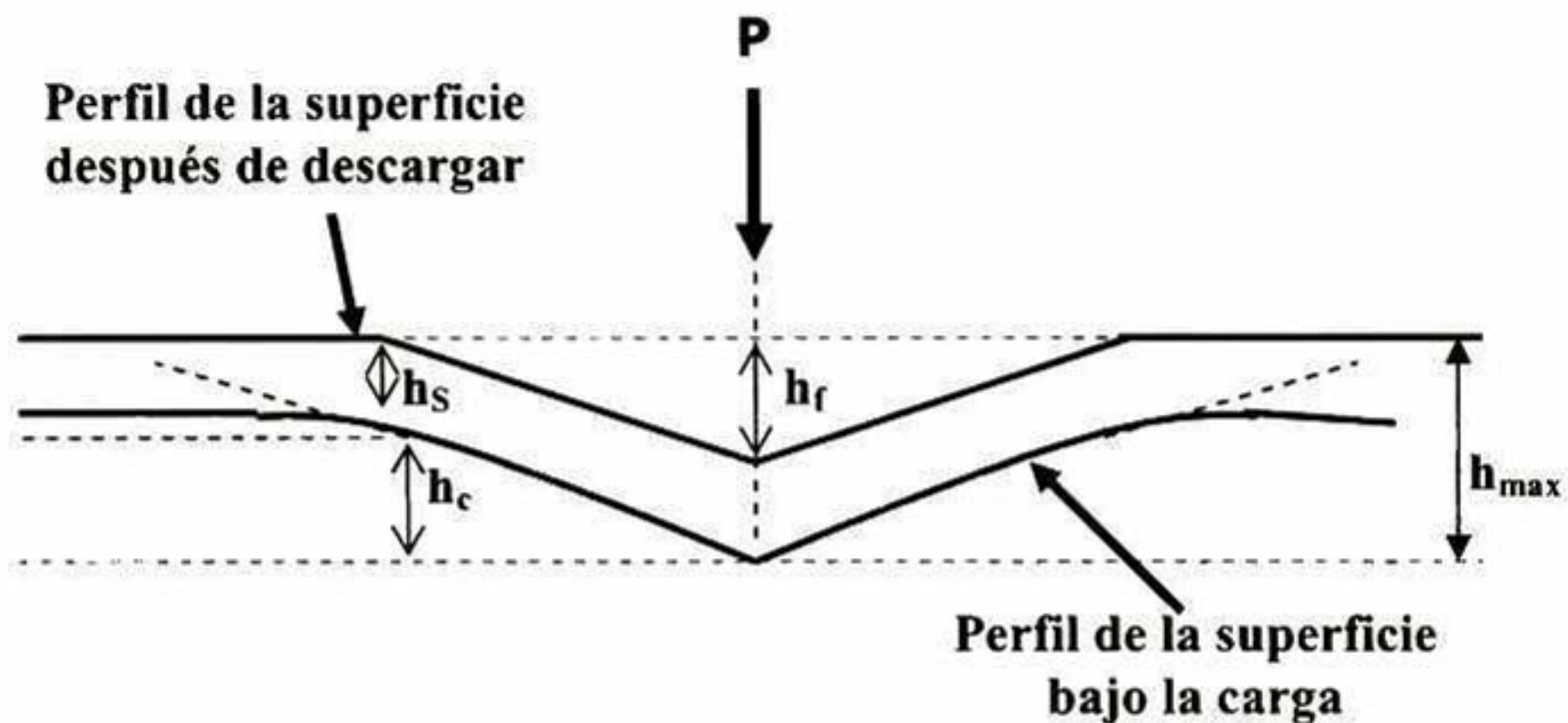
$$S = \frac{dP}{dh}(h = h_{\max}) = m\alpha(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad 12$$

La profundidad durante el recorrido a partir del contacto entre el indentador y la muestra, es llamado profundidad de contacto,  $h_c$ , también es estimado a partir de los datos de carga-profundidad de penetración a través de

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad 13$$



esta ecuación depende de la geometría del indentador, siendo  $\varepsilon=0.72$  para un indentador cónico,  $\varepsilon=0.75$  para la punta Berkovich y  $\varepsilon=1$  para un indentador plano. En la Figura 4 se representa la sección transversal de la huella producida en un material elástico-plástico, en donde se observan los perfiles de la superficie de la muestra en el momento en que se aplica la carga y justo después de que se retira, aquí se esquematizan las profundidades que se obtienen de la curva de carga-profundidad de penetración mostrada en la Figura 3.



**Figura 4. Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico.**

Una de las ventajas importantes de los métodos de nanoindentación es que no es estrictamente necesario medir el área proyectada a partir de una imagen, sobre todo cuando no se tiene disponible un sistema que pueda producir imágenes lo suficientemente nítidas. En ese caso, el área proyectada de contacto y las propiedades mecánicas pueden ser determinadas a partir de los datos de un ciclo completo de carga y descarga. Los datos de descarga son tratados asumiendo que el desplazamiento recuperado es ampliamente elástico [Sch03] (bibliografía 1).

#### 2.1.2.2. Calibración de la Función de Área.

Uno de los requerimientos para el cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad es el conocimiento del área proyectada, por lo que es necesario obtener la función de área del indentador ( $A$ ), lo cual se puede lograr de distintas formas. Una de ellas implica el cálculo de

la función de área solamente considerando la geometría ideal del indentador y la alternativa consiste en utilizar la información contenida en la curva de carga-profundidad de penetración (Figura 3 (b)). A continuación se describen ambos métodos.

- a) Función de área a través de la geometría ideal del indentador.

Debido a que en este trabajo de investigación fue utilizado un indentador con geometría de base triangular, a continuación se mostrará el cálculo de la función de área para esta tipo de geometría. Las características del indentador Berkovich se presentan en la Figura 5, resaltándose el ángulo apical  $\gamma$  que es de  $77.1^\circ$ .

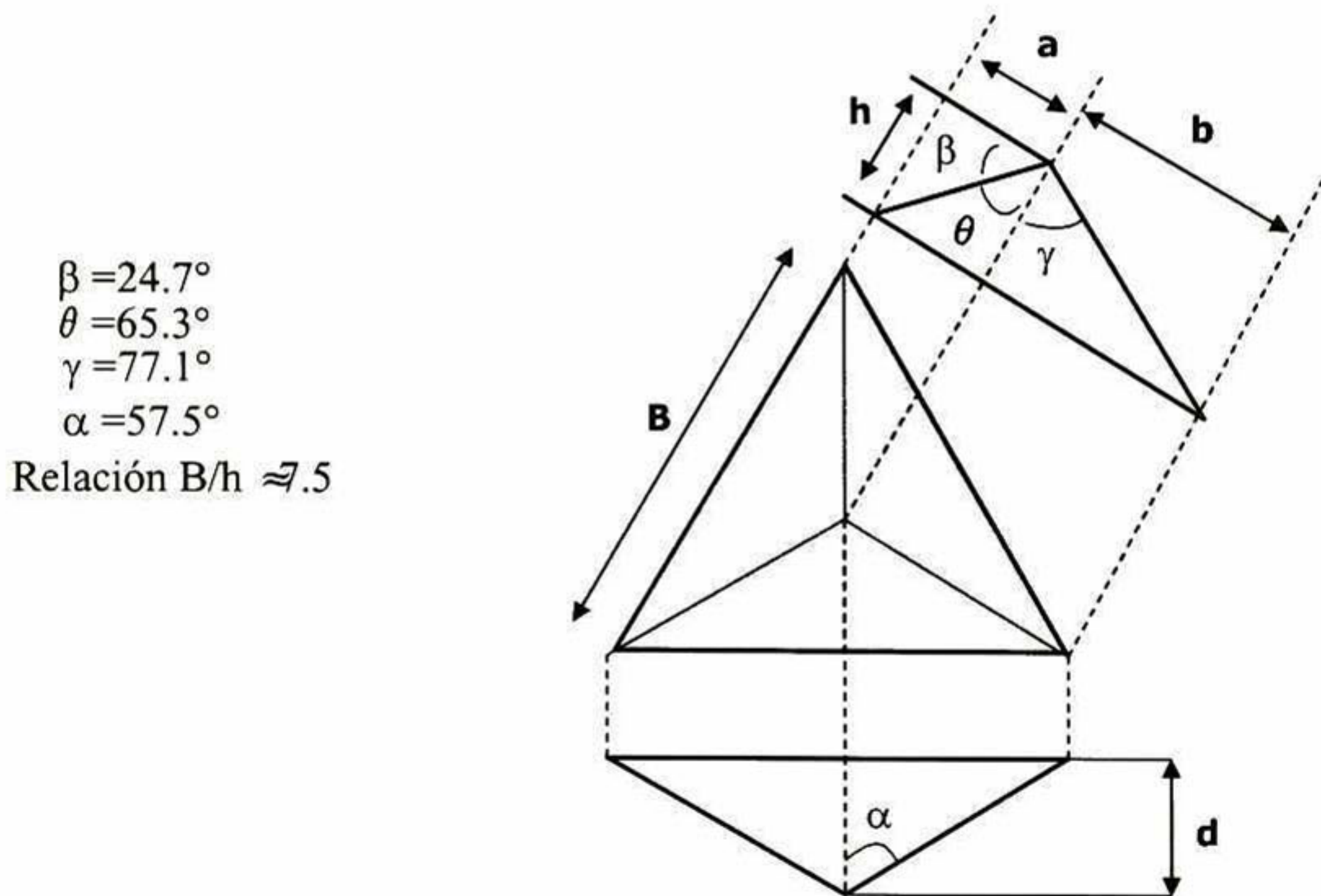


Figura 5. Vista superior de un indentador Berkovich y sus características geométricas.

De la Figura 5 se puede calcular la función de área a través del análisis que se presenta a continuación:

$$B = 2\sqrt{3}h \tan \theta$$

$$a = \frac{B}{2} \tan 30 \quad 15$$

$$(a + b) = \frac{\sqrt{3}}{2} B \quad 16$$

$$d = \frac{B}{2\sqrt{3}\sin\theta} \quad 17$$

$$h = \frac{B}{2\sqrt{3}\tan\theta} \quad 18$$

$$A = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2 \theta \quad 19$$

De forma que para un indentador Berkovich la función de área es la siguiente:

$$A = 24.5h^2 \quad 20$$

Aunque la función de área ideal puede proporcionar una descripción acertada de la geometría de contacto, especialmente a profundidades de contacto grandes, las desviaciones de la perfección geométrica cerca de la punta del indentador, deberán tomarse en cuenta cuando se van a hacer mediciones a escalas pequeñas. Esta función de área puede resultar efectiva en el caso de indentaciones grandes, sin embargo no considera el desgaste natural que tiene la punta debido al uso [Mcc04].

- b) Función de área a través de los datos de la curva de carga-profundidad de penetración.

Como ya se mencionó, para indentadores de punta afilada (piramidales y cónicos), las variaciones de la geometría ideal son producidas por el desgaste (achatamiento) de la punta. Para indentadores esféricos, es importante conocer la forma precisa de la punta ya que

pequeñas desviaciones de la geometría esférica perfecta pueden tener grandes efectos sobre el área de contacto medida. En algunos casos la función de área ideal no se conoce, por ejemplo en un indentador piramidal que no fue diseñado con los ángulos entre caras adecuados. En estas situaciones, la función de área deberá ser determinada por un método independiente. Un procedimiento general para calibrar funciones de área sin tener que tomar la imagen del indentador o las impresiones de contacto es el siguiente.

La función de área se puede determinar haciendo series de indentaciones a varias profundidades en un material de calibración con propiedades elásticas bien conocidas. Los datos también pueden obtenerse utilizando la medición de la rigidez dinámica, la cual tiene la ventaja de ser capaz de obtener todos los datos necesarios en unas cuantas pruebas. La suposición básica es que el módulo elástico es independiente de la profundidad, así que es imperativo que se elija un material de calibración que este libre de óxidos u otros contaminantes de la superficie que puedan alterar las propiedades elásticas cerca de la superficie. También es imperativo que no haya acumulamiento, ya el procedimiento esta basado en el método de Oliver y Pharr [Oli92], el cual no toma en cuenta los efectos del acumulamiento de material sobre la profundidad de contacto. Por estas razones, el cuarzo fundido es una buena opción, aunque debido a su relativamente alta dureza ( $H=9$  GPa), la profundidad máxima que se puede alcanzar está restringida. Para el procedimiento específico señalado aquí, se debe conocer también la complianza de la maquina, el método para obtener dicho parámetro será expuesto posteriormente. En casos para los cuales esto no es posible, como cuando la función de área ideal no es conocida o se sospecha que es inexacta, se debe adoptar un procedimiento alternativo en el cual la complianza de la máquina y la función de área se determinan simultáneamente en un proceso iterativo acoplado [Asm, Sch03].

Para implementar la función de calibración del área, se hace una serie de indentaciones a profundidades que abarquen el intervalo de interés, usualmente desde la más pequeña hasta la mas grande posible, de forma que la función de área se establece sobre un amplio rango. Corrigiendo la complianza de la máquina, los datos de carga desplazamiento son reducidos y utilizados para obtener las rigidez de contacto ( $S$ ) y las profundidades de contacto ( $h_c$ ). A partir

de estas cantidades y las propiedades elásticas del material de calibración, las áreas de contacto son determinadas reordenando la ecuación 8:

$$A = \frac{\pi}{4} \left( \frac{S}{\beta E_r} \right)^2 \quad 21$$

Cuando se utiliza cuarzo fundido como material de calibración ( $E=72$  GPa;  $\nu=0.17$ ) y el indentador es diamante ( $E=1141$  GPa;  $\nu=0.07$ ), el modulo reducido en la expresión anterior es  $E_r=69.6$  GPa. Un grafico del  $A$  contra  $h_c$  da entonces una representación gráfica de la función de área la cual puede ser adecuada a una ecuación. Una forma general que se utiliza a menudo es:

$$A = C_1 h^2 + C_2 h + C_3 h^{1/2} + C_4 h^{1/4} + C_5 h^{1/8} + \dots \quad 22$$

donde se escoge el número de términos para proporcionar una buena adecuación sobre el rango entero de profundidades como es calculado comparando un grafico de la adecuación con los datos. Debido a que los datos son a menudo obtenidos sobre más de un orden de magnitud en profundidad, un procedimiento de adecuación weighted se deberá usar para asegurar que los datos de todas las profundidades tienen la misma importancia. Note que el primer término en la expresión representa la función de área ideal, por lo que la constante  $C_1$  puede ser fijada en 24.5 para un indentador Berkovich [Asm].

Los dos casos para determinar la función de área del indentador mencionados aquí, son comúnmente utilizados cuando no se cuenta con un sistema en el que se puedan tomar imágenes de las huellas realizadas en la indentación con suficiente calidad para medir el área proyectada.

Como se menciona en el método (b), para determinar la función de área a través de los datos de la curva de carga-profundidad de penetración es necesario conocer la complianza de la máquina ( $C_m$ ) o equivalentemente la rigidez de la máquina ( $K_m=1/C_m$ ) permite determinar la

parte del desplazamiento total medido ( $h_t$ ) que ocurre en el equipo y también corregir los datos de indentación para este. Si se conoce la  $C_m$  o  $K_m$ , entonces el desplazamiento en la máquina a cualquier carga ( $P$ ) es simplemente  $h_m=C_mP=P/K_m$  y el verdadero desplazamiento en la muestra esta dado por:

$$h = h_t - C_m P = h_t - \frac{P}{K_m} \quad 23$$

Para determinar  $C_m$  o  $K_m$ , la máquina y el contacto son modelados como resortes en serie cuyas complianzas son aditivas. Así, la complianza total medida ( $C_t$ ) esta dada por:

$$C_t = C_s + C_m \quad 24$$

Donde  $C_s$  es la complianza elástica del contacto entre el indentador y la muestra. Debido a que  $C_t$  es justamente la inversa de la rigidez total medida ( $S_t$ ), y  $C_s$  es la inversa de la rigidez de contacto elástico ( $S$ ), combinando la ecuación 8 y la 24 tenemos:

$$C_t = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} + C_m \quad 25$$

Así la intersección en una gráfica de  $C_t$  contra  $A^{-1/2}$  nos da la complianza de la maquina ( $C_m$ ) y la pendiente de la recta esta relacionada con el modulo elástico reducido ( $E_r$ ). Debido a que se requiere la extrapolación de los datos a  $A^{-1/2}=0$ , las mejores mediciones de  $C_m$  son obtenidas cuando el primer termino de la derecha es pequeño, es decir, para contactos grandes.

Un procedimiento conveniente para determinar  $C_m$  esta basado en la suposición de que la función de área del indentador a profundidades grandes se encuentra bien descrita por la función de área ideal, que en el caso del indentador Berkovich se encuentra descrita por la ecuación 20.

El procedimiento de calibración específico utilizado para determinar la complianza de la máquina es iterativo y utiliza los datos de un material de calibración tal como cuarzo fundido. Las indentaciones se hacen con varias profundidades que son grandes para las cuales se espera aplicar la función de área ideal. Suponiendo primero que  $C_m=0$ , los datos de carga desplazamiento son corregidos para la complianza de la maquina de acuerdo con la ecuación 23 y analizados de acuerdo con las ecuaciones 10, 12 y 13 para determinar el área de contacto a cada profundidad. La intersección de una gráfica de  $C_t$  contra  $A^{-1/2}$  nos da una nueva estimación de  $C_m$ . Después de corregir los datos de carga desplazamiento para la nueva  $C_m$ , la cual afecta los valores de  $A^{-1/2}$ , el procedimiento se repite iterativamente hasta que se obtiene una adecuada convergencia de  $C_m$ . Como un chequeo del procedimiento, la pendiente de la gráfica de  $C_t$  contra  $A^{-1/2}$  debería estar dentro de un pequeño porcentaje de  $(\pi)^{1/2}/(2\beta E_r)$ , como se indica en la ecuación 18. Si no, uno debe cuestionar si la geometría ideal asumida es la correcta y cuidadosamente inspeccionar que el indentador coincida con esta.

El conocimiento exacto de  $C_m$  y  $K_m$  se vuelve cada vez más importante conforme la rigidez de contacto ( $S$ ) se aproxima a la rigidez de la máquina ( $K_m$ ). Debido a que  $S$  se incrementa con  $A^{-1/2}$ , las correcciones de la rigidez de la máquina son más importantes para contactos más grandes.

### **2.1.2.3. Sistema Nanoscope IV Dimension 3100.**

El sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100 es una poderosa herramienta para el análisis de las propiedades mecánicas de pequeños volúmenes de material, por ejemplo en recubrimientos delgados. Una de las ventajas de este equipo es que tiene acoplado el sistema de nanoindentación (Nanoscope IV) a un microscopio de fuerza atómica (AFM, Dimensión 3100) de forma que se utiliza la misma sonda para tomar imágenes y para hacer indentaciones, solo que la punta esta hecha de diamante con una geometría de pirámide de base triangular. Debido a esto, es necesario comprender los principios básicos del sistema del AFM.

El microscopio de fuerza atómica Dimension 3100 produce imágenes en tres dimensiones con alta resolución. Funciona barriendo con una punta afilada la superficie de la muestra. La punta es parte de un cantilever flexible ensamblado sobre uno de los extremos de un tubo piezoeléctrico cilíndrico montado cerca de la parte superior del microscopio. Aplicando voltajes en los electrodos X y Y del tubo piezoeléctrico, éste se expande y se contrae horizontalmente para producir un rastreo preciso sobre la superficie de la muestra a través de una dirección de barrido rápida y una lenta, X y Y, respectivamente. Un voltaje aplicado al electrodo Z del tubo del piezo, calculado en función a un sistema de retroalimentación controla la altura vertical de la punta con el fin de mantener el sistema de medición a condiciones constantes, ya sea de fuerza o de amplitud de oscilación del cantilever. Un motor de pasos acoplado a un tornillo sinfín transporta el movimiento directamente a la muestra. Un sistema de retroalimentación drive de motor separado controla la altura del microscopio y la punta en relación con la superficie de la muestra [Dig00a]. Además de tomar imágenes puede determinar la morfología de superficies y tiene las siguientes características: resolución en el plano X-Y de 0 a 1-3 nm, resolución en el eje Z de 0.01nm, el ambiente de operación en el que esta la muestra puede ser aire, líquido, gas ó vacío, no se requiere de preparaciones especiales de la muestra, el daño a la muestra es mínimo (en el orden de  $10^{-9}$  nN), y la magnificación es de  $10^9$  [Nan01].

Existen tres modos de tomar imágenes utilizando este tipo de microscopía. El modo de contacto se monitorea el cambio en la deflexión del cantilever con un detector fotodiodo de cuadrantes. La punta tiene contacto con la superficie a través de la capa de fluido absorbida en la superficie de la muestra. Un circuito de retroalimentación mantiene una deflexión constante entre el cantilever y la muestra moviendo verticalmente el escáner en cada punto (X,Y) para mantener la deflexión fija. La computadora registra la distancia que el escáner se mueve verticalmente a cada punto (X,Y) para formar la imagen topográfica de la superficie de la muestra. También se tiene disponible el modo de no contacto en el que el cantilever oscila a una frecuencia que se encuentra ligeramente por arriba de la frecuencia de resonancia del cantilever, típicamente con una amplitud de unos cuantos nanómetros (menos de 10 nm) con el fin de obtener una señal SC desde el cantilever. La punta no tiene contacto con la superficie de la muestra. Esta oscila por arriba de la capa de fluido absorbida en la superficie durante el



barrido. La frecuencia de resonancia del cantilever es disminuida por las fuerzas de Van Der Waals, las cuales se extienden desde 1nm a 10nm por encima de la capa de fluido absorbida, y otra serie de fuerzas que se extienden por encima de la superficie. La disminución en la frecuencia de resonancia provoca que la amplitud de oscilación se reduzca. El sistema de retroalimentación mantiene constante la amplitud de oscilación moviendo verticalmente el escáner a cada punto (X,Y) hasta que se alcanza una amplitud o frecuencia determinada.

El tercer modo es el modo de semicontacto o Tapping, el cual fue seleccionado en esta investigación debido a que tiene la característica de ser menos destructiva con la muestra. El modo Tapping opera barriendo una punta que esta sujeta al final de un cantilever que oscila a través de la superficie de la muestra. El cantilever oscila en o cerca de su frecuencia de resonancia con una amplitud que típicamente esta en el rango desde 20 hasta 100 nm. La frecuencia de oscilación puede estar en/o a un lado de la frecuencia de resonancia. La punta golpea ligeramente la superficie de la muestra durante el barrido, teniendo contacto con la superficie justo en la parte inferior de su movimiento oscilatorio (ver la Figura 6). El circuito de retroalimentación mantiene constante la amplitud de oscilación manteniendo una RMS constante de la señal de oscilación adquirida por el detector fotodiodo dividido en dos. La computadora almacena la posición vertical del escáner a cada punto (X,Y) con el fin de mantener constante un punto fijo de la amplitud para formar la imagen topográfica de la superficie de la muestra. Manteniendo una amplitud de oscilación constante, se mantiene constante una interacción de la punta con la muestra durante la toma de la imagen. La operación puede tener lugar en entornos líquidos o ambientales. En líquido, la oscilación necesita no estar en la resonancia del cantilever. Cuando se toman imágenes en aire, la amplitud típica de la oscilación permite que la punta tenga contacto con la superficie a través de una capa líquida absorbida sin atorarse.

El modo de semicontacto tiene algunas ventajas sobre los otros dos, como por ejemplo tiene mayor resolución lateral en la mayoría de las muestras (1 a 5 nm), menores fuerzas y menor daño en muestras suaves en aire y virtualmente se eliminan las fuerzas laterales, así que no hay una remoción de material. La desventaja es que tiene una velocidad de barrido ligeramente más lenta que en el modo de contacto.

Por otro lado cuando se utiliza el equipo en pruebas de nanoindentación se tiene control sobre la carga aplicada y la profundidad de penetración. De forma que para el análisis de las propiedades mecánicas de la muestra es posible obtener graficas de deflexión contra la posición en el eje Z y por lo tanto de carga contra profundidad de penetración. El rango de cargas que pueden ser aplicadas va desde 1 hasta  $120\mu\text{N}$  y podrían ser medidos desplazamientos del orden de unos cuantos nanómetros dependiendo del material de la muestra.

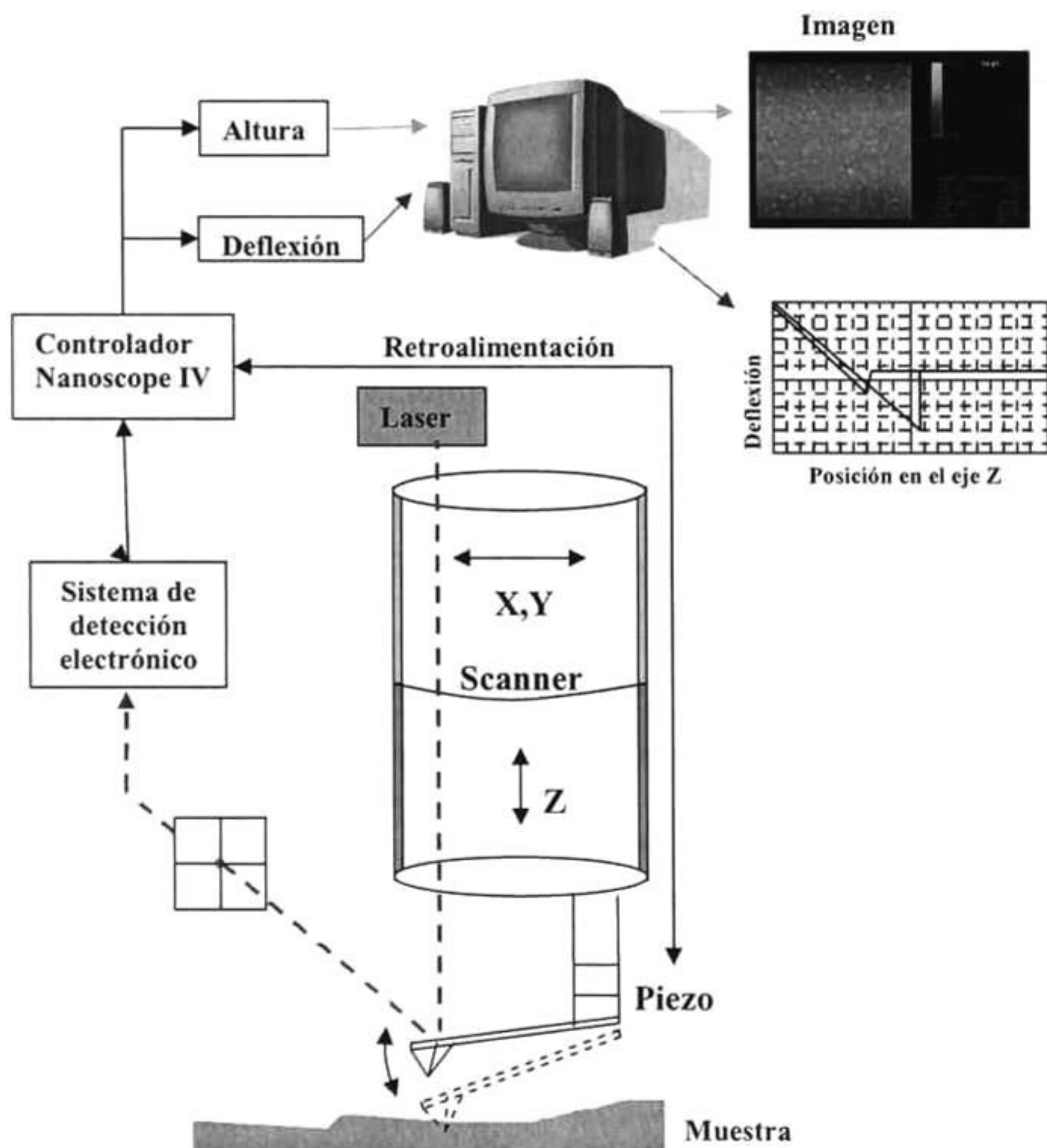


Figura 6. Diagrama esquemático del sistema de nanoindentación del Nanoscope IV Dimension 3100 en modo Tapping.

En la Figura 7 se presenta un grafico de deflexión contra posición en el eje Z. En la primer etapa (1) se muestra como inicialmente el piezoeléctrico se extiende de forma que la punta va descendiendo pero aún no tiene contacto con la superficie. Mientras que sigue descendiendo, la punta es jalada hacia la muestra (2) debido a las fuerzas de atracción cerca de la superficie (Van Der Walls, por ejemplo). Posteriormente la punta ya empieza a ser presionada contra la superficie y el cantilever se empieza a flexionar hacia arriba (3). Una vez aplicada la carga máxima, el piezoeléctrico comienza la retracción, la punta asciende hasta que las fuerzas están en equilibrio con las fuerzas superficiales y el cantilever se va relajando para posteriormente flexionarse ahora hacia abajo por el efecto de atracción de la superficie (4). Conforme continúa ascendiendo, la punta finalmente vence las fuerzas de atracción de forma que el cantilever se libera bruscamente (5). La punta sigue ascendiendo ya sin existir contacto con la superficie (6).

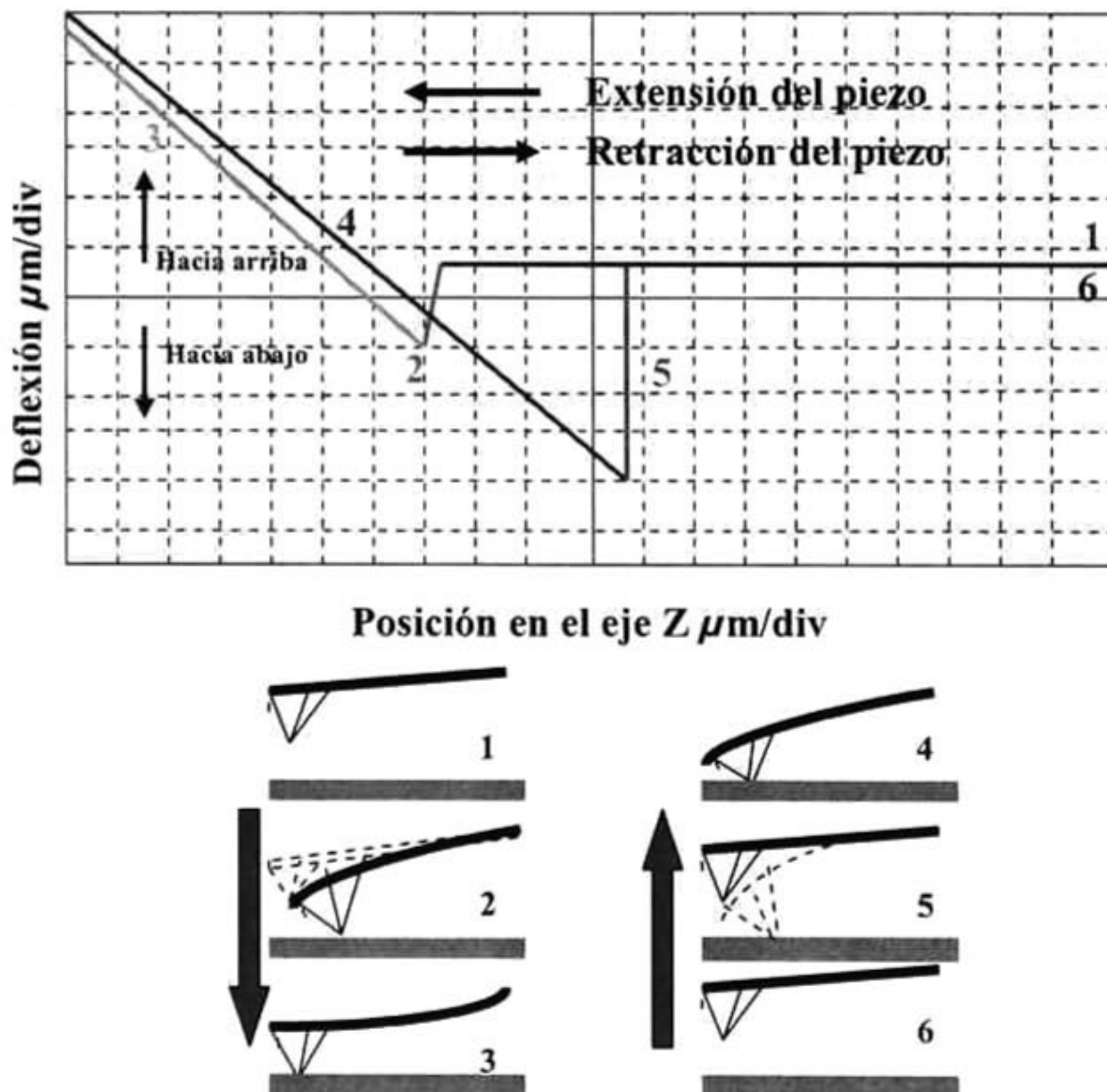
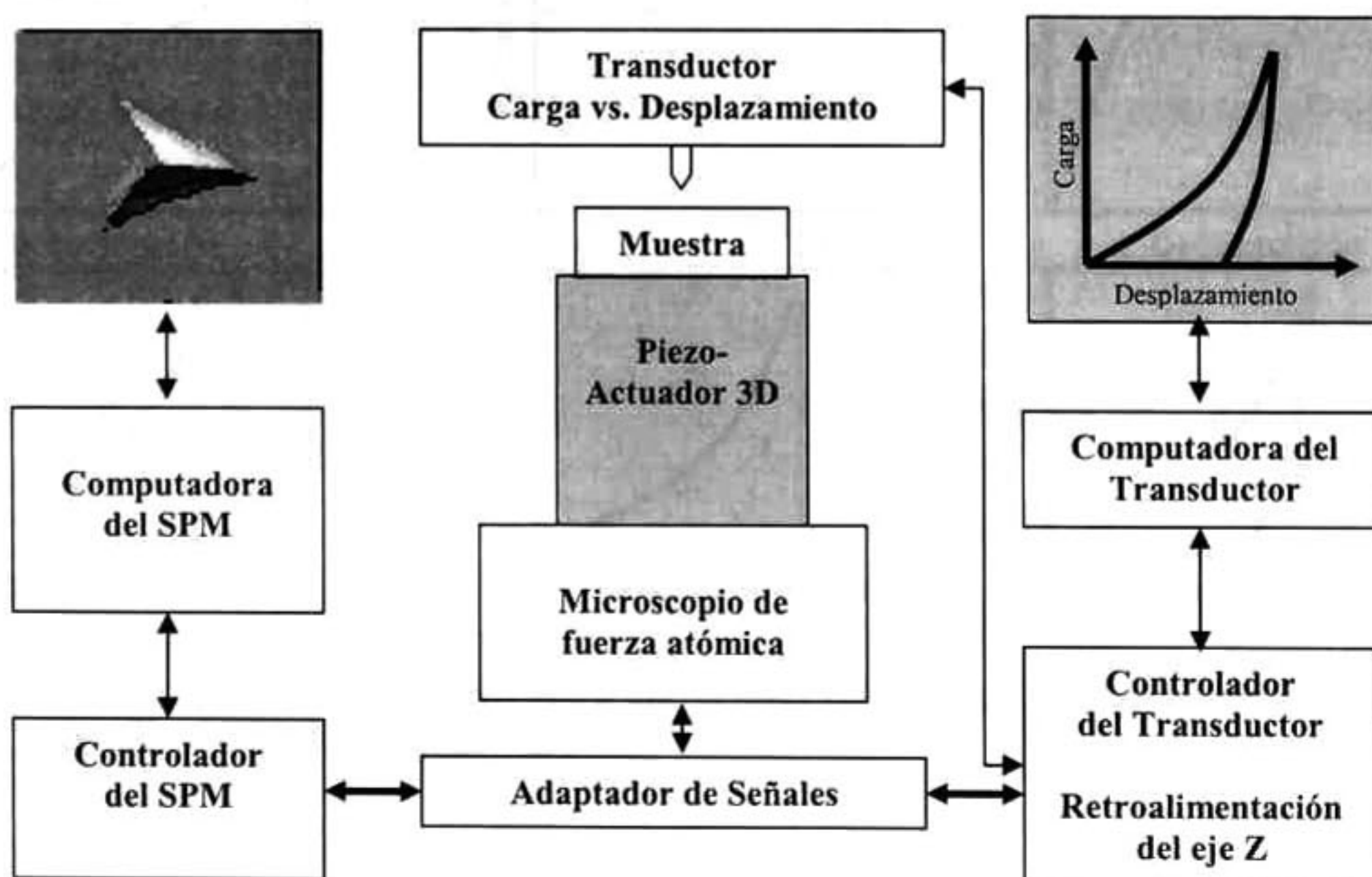


Figura 7. Esquema de la generación de un gráfico de deflexión contra posición en el eje Z.

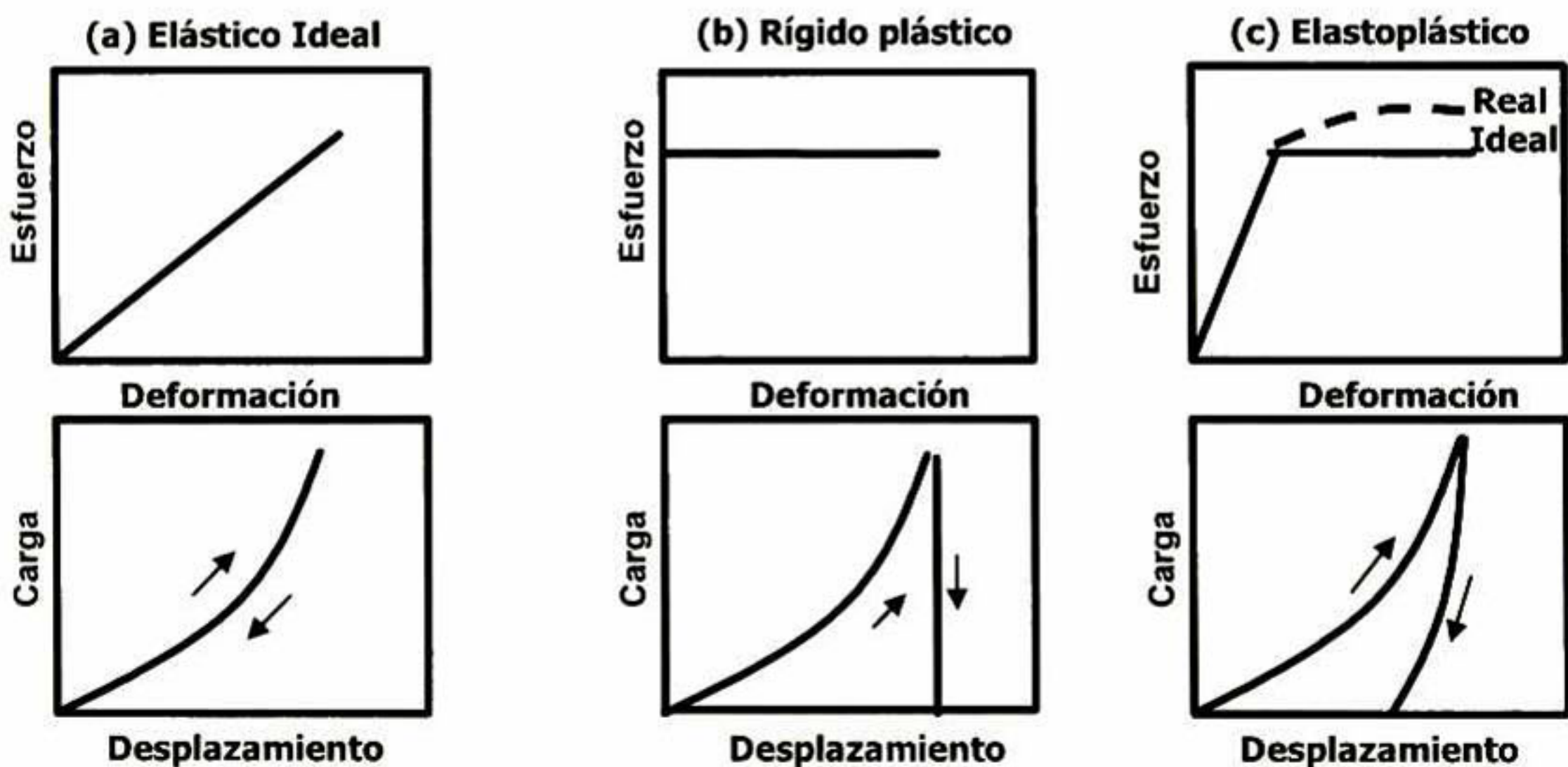
#### 2.1.2.4. Sistema Hysitron Triboscope.

El Hysitron Triboscope es un instrumento único y muy poderoso, debido a que es un sistema cuantitativo de nanoindentación y tiene la habilidad de tomar imágenes antes y en algunos casos después de la indentación. No utiliza la retroalimentación del piezo o el cantilever de un microscopio de fuerza atómica para llevar a cabo sus pruebas. El nanoindentador es un accesorio de un microscopio de barrido de fuerzas (AFM). El sistema completo se muestra esquemáticamente en la Figura 8. El Triboscope por si mismo tiene tres partes principales: el transductor, el controlador del transductor y un sistema de adquisición de datos separado [Tri96]. El software del microscopio es utilizado para interpretar la señal de voltaje del transductor y los piezos del microscopio permiten un control del desplazamiento cuando se toman las imágenes. El transductor mantiene la punta del indentador, la cual actúa como una sonda para la toma de imágenes. La resolución de la imagen no es tan buena como aquellas obtenidas con puntas de AFM o STM, debido al desgaste del indentador. Sin embargo da la resolución suficiente para identificar las características de la superficie que se desean y para elegir el área óptima para la indentación. El sistema tiene una resolución en la profundidad de 0.2 nm y puede aplicar cargas de indentación tan grandes como 13.0 mN con una resolución de 0.1  $\mu$ N [Tri96].



**Figura 8. Esquema del sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope.**

En la Figura 9 se muestran las curvas de carga-desplazamiento y los diagramas de esfuerzo-deformación obtenidos por indentación de tres tipos de materiales clasificados de acuerdo a sus propiedades mecánicas [Erl00]. En el caso de un comportamiento elástico ideal, no se produce ninguna deformación plástica en la muestra. El esfuerzo inducido por el indentador es almacenado en la muestra en forma de energía de deformación elástica, la cuál se recupera por completo durante la descarga. Las curvas de carga y descarga coinciden, por lo tanto, no permanece ninguna huella en la muestra una vez que se retiro el indentador (Figura 9(a)). Cuando se indenta un material rígido-plástico, no ocurre deformación elástica. El esfuerzo inducido es completamente liberado por la deformación plástica, por consiguiente no se lleva a cabo ninguna recuperación durante la descarga, es decir, el desplazamiento que se dio durante la carga máxima es el mismo que cuando ya se hizo la descarga (Figura 9(b)). Sin embargo, la mayoría de los materiales exhiben un comportamiento elasto-plástico. La curva de carga de una indentación hecha en estos materiales esta determinada por la deformación tanto elástica como plástica de la muestra (Figura 1(c)) [Erl00].



**Figura 9. Diagramas característicos para materiales (a) Elásticos ideales, (b) Rígido-plásticos y (c) Elastoplásticos.**

### **2.1.3. Modelos para el estudio de la dureza en películas delgadas.**

La modelación de la dureza de materiales compuestos se ha estudiado desde la década de 1970; Jonsson y Hogmark [Jon84] propusieron una relación simple para la dureza de materiales compuestos basada en las funciones de área de la película y del sustrato. El volumen del modelo de la regla de las mezclas, sugerido originalmente por Sargent [Sar79], fue retomado por Burnett y Rickerby, y Burnett y Page [Bur87, Bur84]. Ellos utilizaron el modelo de expansión de la cavidad esférica de Marsh acoplado con la observación intuitiva de que un recubrimiento duro con un esfuerzo de cedencia mayor, el cual está muy bien unido al sustrato, no cederá antes que el sustrato, que es más suave, y en consecuencia será empujado hacia dentro de él.

Dentro de la rama de la ingeniería de superficies en las siguientes décadas, se tiene la tendencia de desarrollar recubrimientos cada vez más delgados. Los cuales poseen una microestructura más fina y uniforme, y como consecuencia exhiben durezas y módulos de elasticidad más grandes. La deformación plástica siempre tiene lugar en la vecindad más cercana de la punta del indentador incluso aún en estos sistemas, donde la deformación está altamente restringida por el material que rodea al indentador, y resulta un estado de alta compresión hidrostática. Sin embargo, una alta dureza se asocia con una ductilidad limitada y la capa de recubrimiento delgado que rodea la periferia de la zona de contacto sufre fuertes flexiones y fracturas. Este modo de respuesta domina el comportamiento de sistemas de recubrimientos duros bajo la mayoría de las condiciones, exceptuando indentadores extremadamente afilados y muy bajas cargas. Es, por lo tanto, esencial desarrollar una metodología de modelación que permita que este mecanismo de deformación se incorpore en el análisis.

Recientemente, se han hecho muchos intentos para desarrollar un análisis lo suficientemente general de la indentación de sistemas de recubrimientos. La función más notable de esta aproximación en la aplicación a sistemas de recubrimientos, es que permite cualquier mecanismo de gasto de energía, siendo *through-thickness coating cracking*, delaminación de la

interfase sustrato recubrimiento, o flujo plástico, incorporados en el mismo análisis. Por supuesto, si los parámetros específicos que caracterizan a cada uno de estos fenómenos requieren ser determinados, entonces el problema de desacoplar sus influencias se incrementa. Sin embargo, aún utilizando argumentos basados en análisis dimensional y trabajo de separación entre el sustrato y el recubrimiento, es posible identificar la forma general de la función que describe la variación de la dureza con el incremento de la carga o de la profundidad de penetración.

La aplicación del modelo de trabajo de indentación a sistemas de recubrimientos muy duros sobre sustratos más suaves [Tuc01], ha demostrado que es posible predecir la respuesta a la indentación de sistemas recubiertos durante la indentación en el rango desde macro (100-10 N), a través de la micro indentación (10-150 mN), hasta la nanoindentación (500-1mN). La aproximación del modelo ha mostrado ser efectivo para sistemas recubrimiento suave-sustrato duro así como recubrimiento duro-sustrato suave, y es capaz de tratar con las respuestas de deformación mixtas (flujo plástico, agrietamiento y delaminación interfacial).

El resultado principal obtenido de la aproximación de trabajo de indentación fue que la respuesta puede predecirse acertadamente utilizando un modelo de la forma [Kor 98]

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad 26$$

donde  $H_c$  es la dureza aparente del material compuesto,  $H_f$  es la dureza intrínseca de la película,  $H_s$  es la dureza del sustrato,  $k$  es un parámetro del material que no tiene dimensiones y está relacionado con la respuesta del material compuesto al modo de indentación. La variable clave en la ecuación 26 es  $\beta$ , que es la profundidad de penetración relativa, definida como la relación de la profundidad de penetración máxima del indentador con el espesor del recubrimiento.

De la formulación anterior resulta claro que la naturaleza precisa del parámetro  $\beta$  depende de la definición de profundidad de penetración por sí misma, y por lo tanto de la naturaleza del

experimento de indentación. Por ejemplo, en un experimento de nanoindentación se registra el desplazamiento total del indentador, mientras que el área de contacto y la profundidad de contacto son parámetros que no pueden ser determinados directamente del experimento. Sin embargo, se requieren con el fin de evaluar la dureza, y para este propósito usualmente basado en la suposición de que el material compuesto tiene un comportamiento elástico durante la fase inicial de la descarga.

El modelo de trabajo de indentación ha mostrado que los efectos indeseables en la interpretación de la dureza, tales como la acumulación del material alrededor de la indentación (pile up) así como el sumergimiento del material (sink-in) se puede minimizar utilizando esta aproximación [Tuc00]. Sin embargo este modelo (ecuación 26) es incapaz de tomar la extensión completa de la variación de la respuesta de dureza. La restricción se incrementa dado al hecho de que el parámetro  $\beta$  entra en la fórmula en forma cuadrática.

## **2.2. Materiales Compuestos.**

Existen muchos materiales considerados dentro del grupo de los materiales compuestos, especialmente los materiales biológicos naturales, los cuales a menudo están hechos de por lo menos dos constituyentes. En la mayoría de los casos esta presente un componente resistente y rígido, a menudo de forma alargada, embebido en un constituyente suave al cual se le conoce como matriz. Un ejemplo muy claro es la madera, que esta formada por fibras de celulosa en una matriz de lignina, mientras que los huesos y los dientes están compuestos esencialmente de cristales inorgánicos duros (hidroxiapatita u osteones) en una matriz de un constituyente orgánico fuerte llamado colágeno [Cur83]. Estos compuestos muestran comúnmente una marcada anisotropía, es decir, sus propiedades varían significativamente cuando están medidas en diferentes direcciones, debido a que el constituyente más duro se encuentra en forma fibrosa, con los ejes de la fibra alineados de forma preferencial en ciertas direcciones. Además, uno o más de los constituyentes podrían exhibir anisotropía inherente como un resultado de su estructura cristalina. En materiales naturales, la anisotropía en las propiedades mecánicas es explotada dentro de la estructura. [Hul96].



En la fabricación de materiales compuestos artificiales, la viabilidad de tener anisotropía controlada ofrece distintas posibilidades en la integración de los procesos de diseño de los componentes y la especificación del material compuesto deseado. No solo deberían ser consideradas las variaciones en resistencia con respecto a la dirección, sino también el efecto de cualquier anisotropía en la rigidez sobre los esfuerzos establecidos en el componente bajo una carga externa dada. El material debería ser producido teniendo en cuenta la forma en que será sometido a una carga cuando es fabricado como uno de los componentes. Así los procesos de producción del material y la manufactura del componente deberían de estar integrados en una sola operación. Esto, es exactamente lo que sucede cuando se producen los materiales biológicos [Hul96].

Existen diferentes tipos de materiales compuestos. La mayoría de los que son para uso industrial están basados en matrices poliméricas; thermosets y termoplásticos. Dichas matrices se encuentran normalmente reforzadas con fibras cerámicas alineadas, tales como fibras de vidrio o de carbón. Las fibras exhiben comúnmente una anisotropía marcada, ya que la matriz es mucho más débil y menos rígida que las fibras. Recientemente ha habido un interés considerable en materiales compuestos con matriz de metal (MMCs), tales como los de aluminio reforzados con partículas de cerámicos o fibras cortas y los de titanio, conteniendo fibras largas de diámetro grande.

En los MMCs el incremento de las propiedades mecánicas que se busca con la introducción del material de reforzamiento es menor que para polímeros, sin embargo se obtienen mejoras en las propiedades tribológicas y en su comportamiento a altas temperaturas. Han sido exploradas varias aplicaciones industriales para MMCs, sin embargo su utilización comercial aún está limitada cuando se compara con materiales compuestos de polímeros (PMCs). Finalmente, también están siendo estudiados los materiales compuestos basados en materiales cerámicos (CMCs). El objetivo aquí es impartir dureza a la matriz introduciendo otros constituyentes, ya que la rigidez y la resistencia no parecen ser muy afectados. Tales materiales están, en su mayoría, en las primeras etapas del desarrollo, en parte debido a que son difíciles de manufacturar [Hul96].

Al considerar la formulación de un material compuesto para un tipo de aplicación particular, es importante considerar las propiedades exhibidas por los constituyentes potenciales. Las propiedades de mayor interés son la rigidez (módulo de Young), la resistencia y la dureza. La densidad es de gran importancia en muchas situaciones ya que la masa del componente podría ser de crítica importancia. Las propiedades térmicas, tales como la expansibilidad y la conductividad, deberían también ser tomadas en cuenta. En particular, debido a que los materiales compuestos están sujetos a cambios de temperatura (durante la manufactura y/o en servicio), una diferencia grande entre las expansibilidades térmicas de los constituyentes produce esfuerzos internos residuales. Estos pueden tener un fuerte efecto sobre el comportamiento mecánico [Hul96].

### 2.2.1. Materiales Compuestos con Matriz de Polimetilmetacrilato.

Los materiales compuestos consistentes de una matriz polimérica reforzada, han tenido un gran auge en los últimos años. Especialmente en los que se utiliza polimetilmetacrilato (PMMA), éste es un polímero vinílico, hecho a partir del monómero metilmetacrilato por polimerización vinílica de radicales libres (Figura 10).



**Figura 10. Polimerización del metilmetacrilato.**

El PMMA tiene la característica de ser más transparente que el vidrio, con más del 92% de transmisión. Es decir, que si se producen ventanas de más de 33cm de espesor estas son perfectamente transparentes. El PMMA es utilizado también en pinturas debido a su propiedad de ser insoluble en agua. [Dep96]

Es un material termoplástico transparente, con una Tg de 105°C. Tiene una excelente resistencia al clima en exteriores, combinada con una resistencia mecánica muy alta. El PMMA es resistente a ácidos débiles y solventes alcalinos, pero es afectado por alcohol, acetona y cloruros de hidrógeno. Estas características hacen al PMMA adecuado para aplicaciones como lentes, cabinas aéreas, cubiertas de helicópteros y parabrisas.

En la actualidad ha habido esfuerzos por combinar materiales poliméricos con materiales inorgánicos, esto es debido a que los recubrimientos puramente orgánicos (poliméricos) resultan ser escasamente resistentes a la abrasión. Por su parte, los recubrimientos de óxidos inorgánicos, que sí son altamente resistentes a la abrasión, no resultan estables sobre la superficie de materiales orgánicos. Son frágiles, no se adhieren bien a superficies orgánicas y son escasamente resistentes a las variaciones de temperatura [Rub04]. En los materiales llamados híbridos se pueden combinar las propiedades de un compuesto orgánico con las de un inorgánico, cubriéndose algunas de las deficiencias de ambos [Rhe02]. Este tipo de materiales ofrece una resistencia al rayado claramente superior a la de los recubrimientos puramente orgánicos (debido a su estructura inorgánica), pero ofrecen también la deseada flexibilidad y adhesión a la superficie del sustrato, dificultando así la fractura del recubrimiento. Por su naturaleza híbrida orgánica-inorgánica estos recubrimientos pueden proporcionar también un acoplamiento satisfactorio entre la superficie orgánica.

Los recubrimientos pueden considerarse como materiales híbridos orgánico inorgánicos, cuando: Se obtienen de precursores (materias primas) orgánicos e inorgánicos, contienen una estructura inorgánica englobada en una estructura orgánica a un nivel molecular o nanométrico ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) y las propiedades del material son una combinación optimizada de las propiedades que aportan ambas estructuras [Rub04]. En el caso del material de PMMA reforzado con partículas de sílice, la parte orgánica flexible proporciona ductilidad, con lo que se reduce la fragilidad de los materiales como el vidrio, mientras que la parte inorgánica provee fuerza o dureza. [Rhe02].

Para lograr un reforzamiento efectivo, las partículas de sílice han de ser de un tamaño muy reducido (no más de unas decenas de nanómetros) para que se pueda alcanzar homogeneidad y transparencia en un recubrimiento que tan solo tiene unas pocas micras de espesor. Las partículas de sílice con estas características pueden obtenerse mediante un proceso Sol-Gel, por vía húmeda (Figura 11). Esta es una tecnología de síntesis para preparar vidrios funcionales, cerámicos y polvos finos utilizando baja temperatura [Liv92]. En estos procesos se utiliza como precursor un alcóxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , donde R suele ser habitualmente metilo o etilo. Por ejemplo el  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  tetrametóxido de silicio (TMOS) y el  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  tetraetóxido de silicio (TEOS).

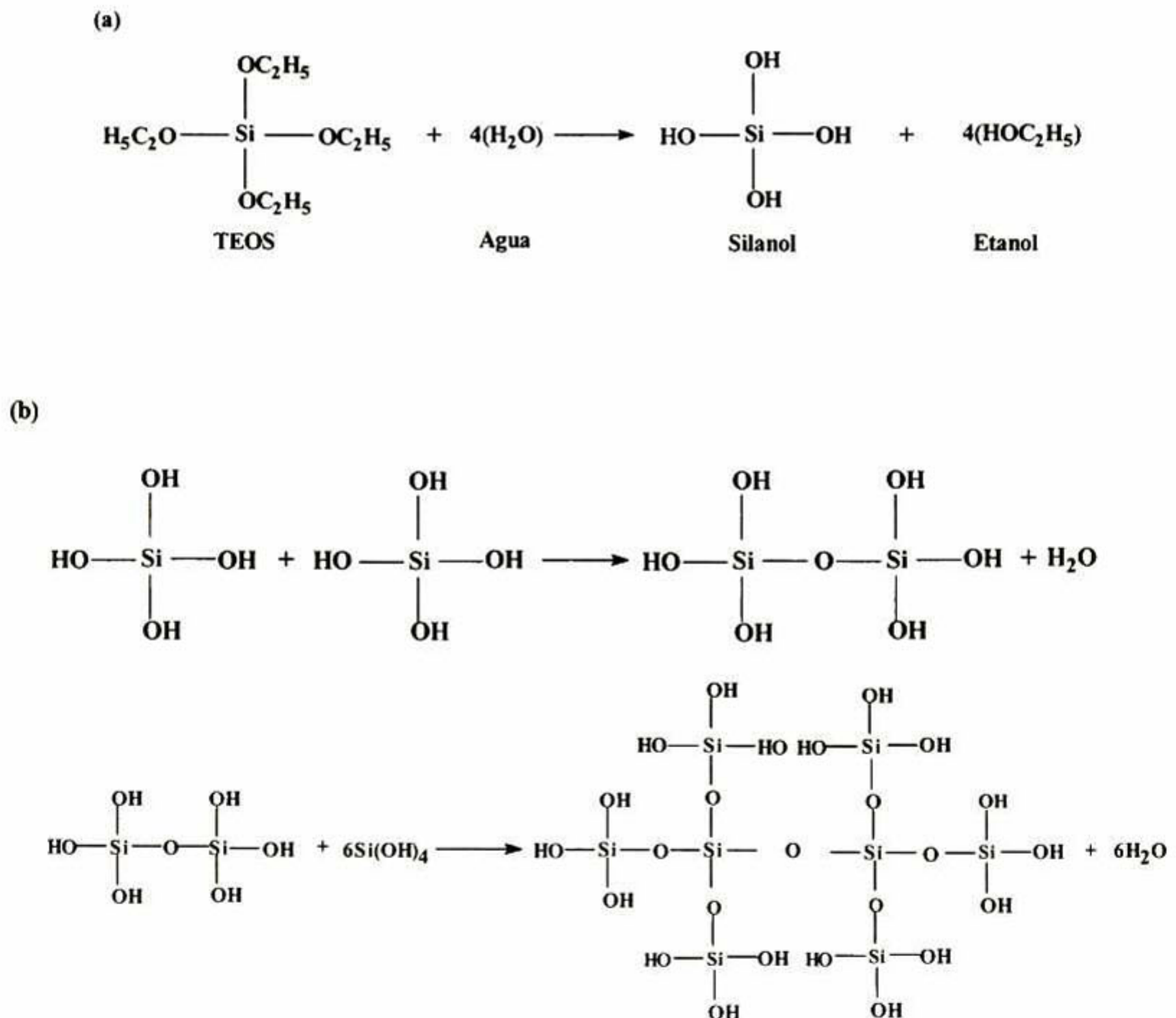
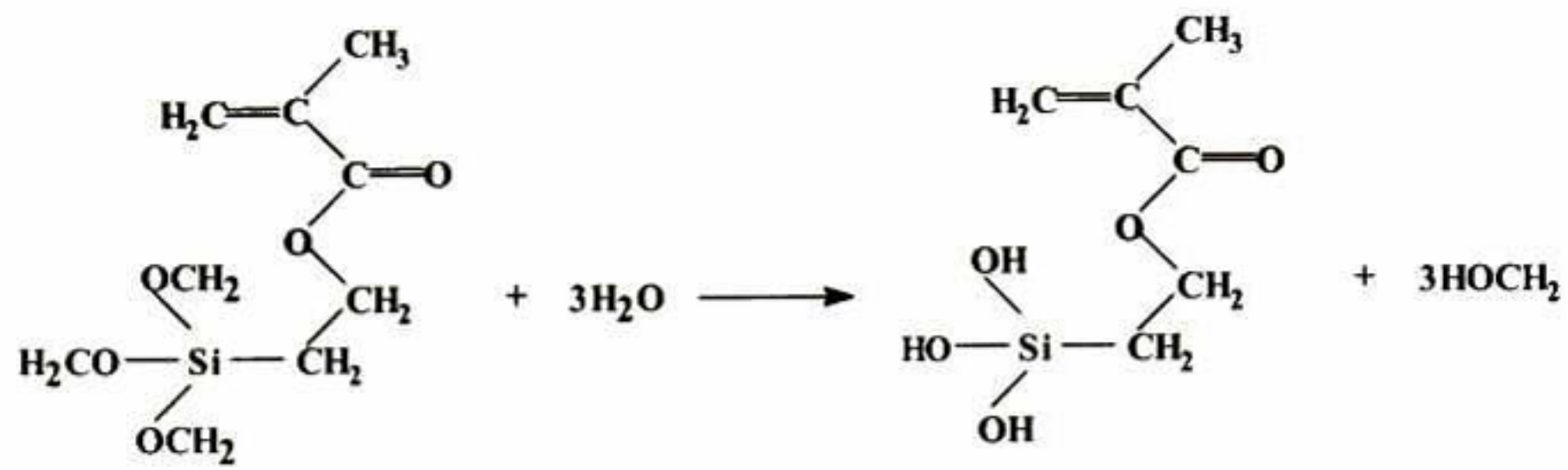


Figura 11. Principales etapas en el proceso Sol-Gel utilizando TEOS como precursor. (a) Hidrólisis, (b) Condensación.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, que puede ser catalizada por ácidos o por bases, en la que se forman grupos silanol (SiOH) y se libera alcohol (Figura 11 (a)) Los grupos  $\text{Si(OH)}_4$  comienzan a polimerizar por condensación, formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) y desprendiendo agua Figura 11 (b). En la primera fase se obtiene un sol, esto es, una suspensión de aspecto similar a una disolución que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm. Un sol de este tipo, una vez estabilizado, puede utilizarse para aportar la sílice a un recubrimiento híbrido.

Sin embargo existe un problema importante de falta de homogeneidad ya que las partículas pequeñas presentan una marcada tendencia a aglomerarse, especialmente cuando se encuentran en un entorno químicamente muy diferente, como es el caso de la sílice en un entorno orgánico. Consecuentemente, la correcta dispersión de las nanopartículas de sílice en la matriz orgánica es difícil. Para mejorar la dispersión se utilizan agentes de acoplamiento en proporciones adecuadas en la formulación de las mezclas para recubrimientos.

Los agentes de acoplamiento son compuestos bi-funcionales, que pueden unirse por un extremo a la matriz orgánica y por otro al refuerzo inorgánico, haciéndolos así compatibles entre sí. En el caso de los materiales híbridos los agentes de acoplamiento más empleados son organosilanos de fórmula general  $\text{X-Si (OR)}_3$ , donde R es también etilo o metilo, y X es un grupo organofuncional capaz de proporcionar la compatibilidad deseada con la matriz orgánica. A menudo el silano es capaz de copolimerizar con el monómero orgánico a través de X. En el caso que estamos considerando, con una matriz formada por polimerización de monómeros acrílicos, un silano adecuado podría ser el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS).



3-metacriloxipropiltrimetoxisilano

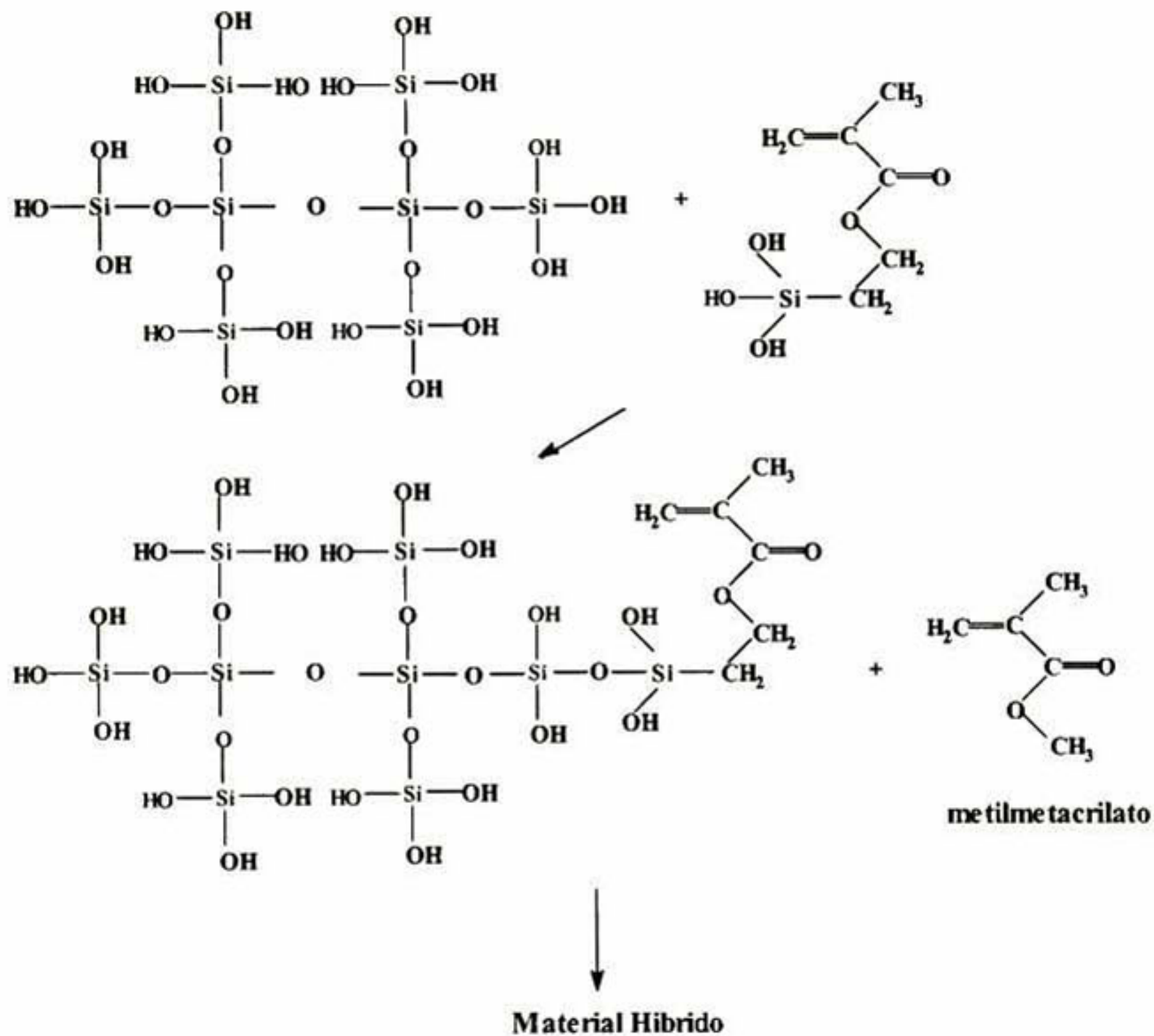


Figura 12. Esquema de la formación de un recubrimiento híbrido a partir de sílice, un organosilano y MMA.

En la Figura 12 se muestra esquemáticamente como este silano tras la hidrólisis posee grupos silanol, con los que puede polimerizar por condensación con los silanoles de las partículas de sílice. De esta forma se obtiene una modificación química de las partículas de sílice, que ahora contienen grupos metacrilato en la superficie y por tanto pueden copolimerizar con los monómeros acrílicos.

Posteriormente la mezcla líquida de reactivos se aplica sobre el sustrato y finalmente, en el curado, se produce la solidificación y endurecimiento del recubrimiento, que se debe a una copolimerización (en este caso por adición).

Los tipos de curado más empleados son el fotoquímico y el térmico. El primero es muy útil cuando la única reacción en el curado es una polimerización por adición, que puede ser provocada por radiación ultravioleta. El térmico es más lento, pero tiene la ventaja, a menudo determinante, de que puede activar no sólo las polimerizaciones por adición, sino también las condensaciones.

Dado que el curado determina la estructura final del recubrimiento, y por tanto sus propiedades, para obtener recubrimientos de calidad es fundamental elegir y controlar adecuadamente las condiciones del proceso. En el caso del curado térmico, las condiciones más importantes son el tiempo y la temperatura de calentamiento.

El recubrimiento obtenido es un nanocomposite, un material compuesto con nanopartículas, aunque también se le suele denominar como material híbrido orgánico-inorgánico [Rub04].

El método de obtención de recubrimientos que se ha descrito hasta aquí consiste en la copolimerización de una mezcla de monómero, organosilano y nanopartículas de sílice. Existe una alternativa a la mezcla mecánica de los componentes, que permite alcanzar una mejor dispersión de las partículas y por tanto una mayor homogeneidad del recubrimiento. La alternativa consiste básicamente en la preparación in situ de las nanopartículas del refuerzo mediante un proceso Sol-Gel, que se realiza en gran parte de forma paralela al proceso de curado del recubrimiento. Esto es, las partículas del refuerzo inorgánico participan, durante su etapa de crecimiento, en la copolimerización con el monómero orgánico.

En esta alternativa se parte de una solución que contiene en las proporciones adecuadas todos los precursores, por ejemplo los monómeros acrílicos, el organosilano y el alcóxido (estos dos últimos parcialmente hidrolizados). De esta forma se consigue un elevado grado de mezcla de

todos los componentes. Esta mezcla se aplica sobre el sustrato y se cura, proceso durante el cual se producen paralelamente las dos polimerizaciones (adición y condensación) que conducen a un recubrimiento duro y estable. Cuando este proceso se realiza en las condiciones adecuadas se obtienen recubrimientos muy homogéneos, en los que las dos estructuras, orgánica e inorgánica, están íntimamente mezcladas de manera que estos recubrimientos serían propiamente materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

Estos materiales presentan elevadas propiedades ópticas y mecánicas, por ejemplo resistencia al rayado, debido a que: el método de obtención permite mayores proporciones de refuerzo inorgánico y a que la elevada homogeneidad permite combinar mejor las propiedades de las estructuras orgánica e inorgánica. La dureza por indentación también se ve incrementada, Zhang y Wang realizaron un estudio en el que se evaluó el efecto de la concentración de sílice sobre la dureza Vickers (Hv) de un material compuesto con matriz de PMMA en volumen, y el resultado fue que la dureza del PMMA ( $Hv=27 \text{ Kg/mm}^2$ ) fue casi cuadruplicada cuando la concentración de sílice era del 65% en relación molar [Zha00].

### **2.2.2. Recubrimientos.**

Una de las aplicaciones importantes de los materiales compuestos con propiedades tribológicas mejoradas es como recubrimientos, de forma que es importante describir los métodos más utilizados para aplicar los materiales sobre un sustrato, estos son el recubrimiento por inmersión y el recubrimiento por centrifugado.

En el recubrimiento por inmersión (Ingles: dip coating), el sustrato se sumerge en una mezcla líquida con la formulación deseada. El espesor del recubrimiento depende de la concentración en el líquido (de la viscosidad) y de la velocidad de extracción del sustrato, factores que han de controlarse cuidadosamente para obtener recubrimientos homogéneos y reproducibles en cuanto a espesor, estructura y propiedades.

En el recubrimiento por centrifugado (Ingles: spin coating) unas gotas de la solución se depositan sobre el sustrato a recubrir, que se somete a centrifugado para repartir



homogéneamente el recubrimiento y eliminar el líquido sobrante. En este caso los factores determinantes son la concentración del líquido y la velocidad de centrifugado.

En ambos casos, la calidad del recubrimiento depende también en gran medida del proceso de curado, que provoca la solidificación y endurecimiento del recubrimiento mediante las reacciones químicas de copolimerización y la eliminación paralela de los disolventes y los subproductos de la condensación.

### **3. Objetivos.**

#### **Objetivo General.**

Calibrar el sistema de nanoindentación Nanoscope VI Dimension 3100 y analizar la respuesta mecánica de recubrimientos de PMMA reforzado con partículas de SiO<sub>2</sub>.

#### **Objetivos Específicos.**

Determinar cuantitativamente las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad en recubrimientos híbridos, empleando dos sistemas de nanoindentación, el Nanoscope IV Dimension 3100 y el Hysitron Triboscope.

Obtener una función de área adecuada del indentador del sistema Nanoscope como calibración fundamental, para lo cual se planteo evaluar el efecto de la corrección de la inclinación del indentador durante el procedimiento de penetración (X-Rotate). Además de evaluar el efecto del ángulo de barrido sobre las huellas de la indentación.

Determinar la sensibilidad del cantilever que proporcione curvas de fuerza apropiadas y evaluar el efecto de la velocidad de indentación.

## **4. Materiales y Procedimientos.**

### **4.1. Materiales.**

**Metilmetacrilato.** MMA líquido proveniente de Aldrich, con una pureza de 99%, inhibido con 10-100 ppm de hidroxianisol (MEHQ). El PMMA tiene una densidad de  $1.19 \text{ g/cm}^3$ , masa molecular 90 kg/Mol, y un punto entalpico Tg  $95^\circ\text{C}$ .

**Tetraetoxido de silicio.** El TEOS fue obtenido de Aldrich, con 98% de pureza.

**3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.** El MPS con 98% de pureza se obtuvo de Aldrich.

**Peróxido de Benzoilo.** El BPO fue adquirido de Aldrich.

**Estándar de oro.** Esta muestra estándar fue proporcionada por el proveedor Veeco Instruments, en la compra del equipo Nanoscope IV Dimension 3100. Consiste de un recubrimiento de oro, el cuál es un metal rígido plástico, en cuya superficie se encuentran depositadas rejillas con dimensiones de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  de área, una altura de 32.1 nm y un grosor de 177.7 nm aproximadamente. La rugosidad RMS 2.9 nm, altura máxima y mínima de 8.8 y -13 nm, respectivamente.

**Estándar de Zafiro.** Esta muestra estándar fue proporcionada por el proveedor Veeco Instruments, en la compra del equipo Nanoscope IV Dimension 3100. Pertenece al grupo de los materiales elásticos ideales presentando altos valores de modulo de elasticidad. El zafiro tiene una dureza Vickers de 1600-1800  $\text{kgf/mm}^2$  Rugosidad RMS de 0.185 nm

**Sondas para nanoindentación.** Las sondas tienen la capacidad de realizar nanoindentación, rayado y pruebas de dureza, además de que se puede tomar la imagen de la indentación con la misma sonda. Consiste de una punta de diamante montada en un cantilever de acero inoxidable, el cuál tiene una constante de rigidez de 100-300 N/m (típicamente de 150N/m),

frecuencia de resonancia de 35-65 kHz, longitud de 356  $\mu\text{m}$ , el reflector es un espejo de silicio con configuración para un solo haz. La punta de diamante tiene un ángulo apical de  $60^\circ$ , longitud de 64-128  $\mu\text{m}$  y el radio de curvatura nominal es menor a 25 nm.

## **4.2. Procedimientos.**

### **4.2.1. Obtención de los recubrimientos.**

El recubrimiento de polimetilmetacrilato reforzado con partículas de sílice fue depositado por el método de inmersión utilizando como sustrato portaobjetos de vidrio previamente limpios. La solución precursora fue preparada como sigue: Se agregó MPS a una solución prepolimerizada de TEOS en etanol, entonces se añadió gota a gota agua (con HCl diluido a un pH de 2) mientras que se agitaba. La solución fue agitada por 1 h a temperatura ambiente.

Por otro lado, se añadió BPO al sistema de MMA mientras que se agitaba a temperatura ambiente por 1 h. Posteriormente, se mezclaron ambas soluciones y la solución resultante fue agitada a temperatura ambiente por 24 h. A continuación el sustrato de vidrio fue recubierto por el proceso de inmersión.

Posteriormente los recubrimientos fueron sometidos a un tratamiento térmico de  $70^\circ\text{C}$  durante 24 h. Se prepararon varias muestras utilizando diferentes relaciones molares de los reactivos, 1.0:0.5:0.0, 1.0:0.5:0.25, 1.0:0.5:0.0.50, 1.0:0.5:0.75, 1.0:0.5:1.0, 1.0:0.5:1.50 y 1.0:0.5:2 para TEOS:MPS:MMA respectivamente.

### **4.2.2. Nanoindentación.**

La calibración y pruebas de nanoindentación se efectuaron en dos sistemas diferentes: Nanoscope IV Dimension 3100 y Hysitron Triboscope. Debido al arreglo de cada uno de estos sistemas fue requerido realizar diversas calibraciones, las cuales se describirán en esta sección.

#### **4.2.2.1. Nanoscope IV Dimension 3100.**

En el caso del sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimensión 3100, es necesario realizar calibraciones no solamente para conocer la función de área de contacto de la punta de indentación, sino también para conocer algunas características del cantilever como la constante de rigidez o de resorte (inglés: spring constant) y la sensibilidad que relaciona el voltaje aplicado con la deflexión. Una vez calibrado el equipo pueden realizarse las pruebas para la determinación de la dureza y el módulo de elasticidad. En las secciones siguientes se describen los métodos empleados en este trabajo de investigación tanto para la calibración como para el estudio de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de polimetilmetacrilato reforzado.

##### **4.2.2.1.1. Constante de Rigidez del Cantilever.**

El sistema del microscopio de fuerza atómica (AFM) tiene la capacidad de detectar una fuerza pequeña midiendo una pequeña deflexión del cantilever. Cuando se quiere conocer el valor real de la fuerza aplicada sobre la muestra por la punta de indentación, que esta montada sobre un cantilever, es necesario conocer no solamente la deflexión sino también su constante de rigidez, la cual se obtiene a partir de la ley de Hooke:

$$F = -kx$$

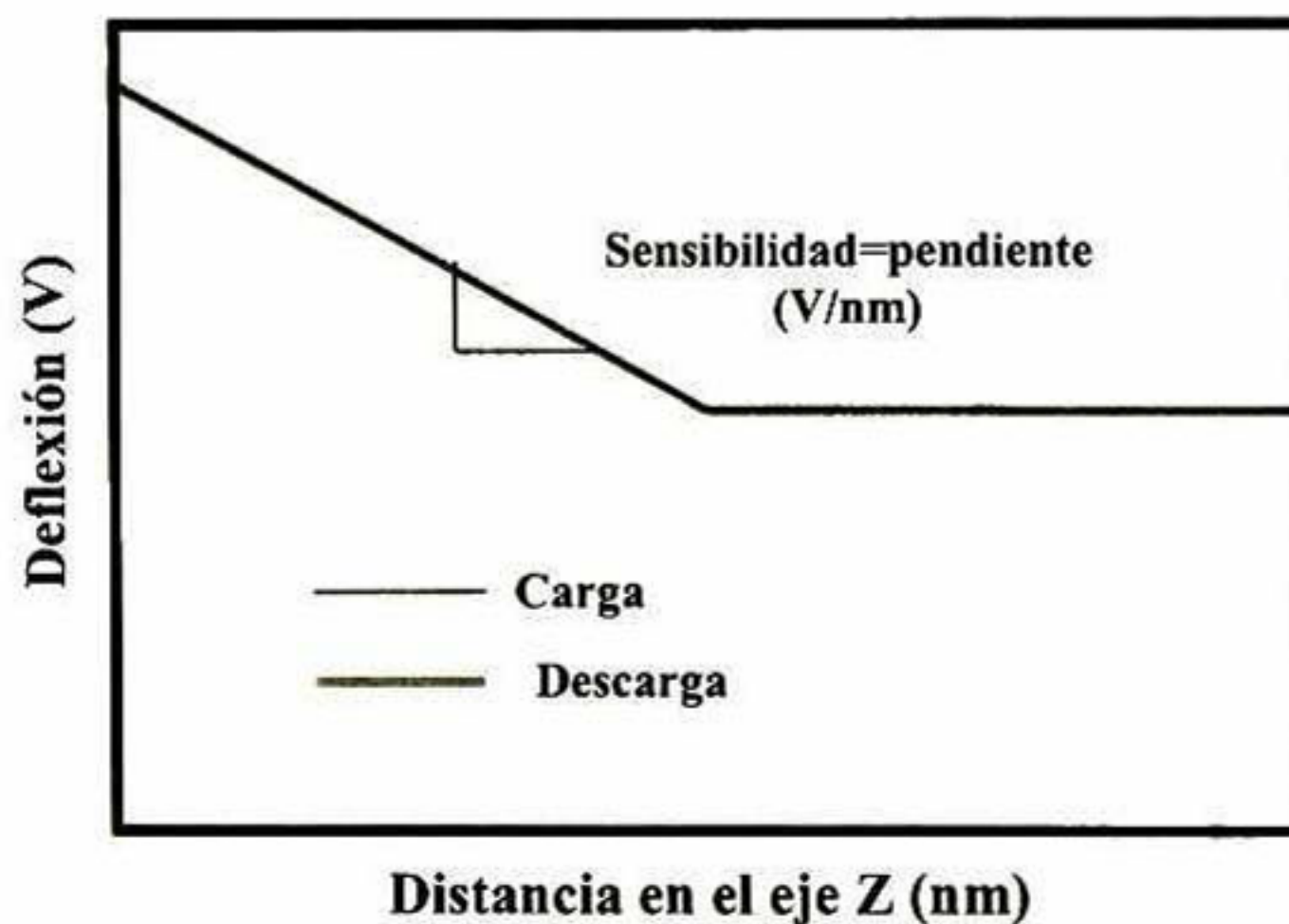
27

Que en el caso de un cantilever,  $x$  es el desplazamiento producido cuando se aplica una fuerza ( $F$ ) en el extremo libre del cantilever (ya sea hacia arriba a hacia abajo) y  $k$  es la constante de rigidez. De forma que para esta calibración se obtuvo del proveedor de la sonda (Veeco) el gráfico de la fuerza contra el desplazamiento determinado experimentalmente.

**4.2.2.1.2. Determinación de la Deflexión del Cantilever en Función del Voltaje Aplicado: Sensibilidad.**

La determinación de la deflexión del cantilever se realizó haciendo indentaciones sobre un estándar de zafiro. Debido a la exposición del estándar al medio ambiente, este puede adquirir suciedad por lo que es necesario limpiarlo periódicamente utilizando un trozo de algodón humedecido con acetona, después se utiliza etanol y finalmente se aplica aire comprimido con el fin de eliminar cualquier residuo de solventes o de materia extraña.

La sensibilidad es un parámetro que relaciona el movimiento del piezoeléctrico (en la dirección Z), medido en nm, y la deflexión del cantilever obtenida del sensor fotodiodo de cuadrantes, medida en volts [Dig00]. Este parámetro se utiliza como un factor para convertir la deflexión del cantilever de volts a nanómetros, y se calcula a partir de la pendiente del gráfico de fuerza en la región de contacto, sus unidades pueden ser de nm/V ó V/nm. Se utilizó un estándar de zafiro debido a que es un material con alta rigidez. Se hicieron indentaciones variando la carga y mediante el programa Nanoscope III [Nan01] se obtuvo la sensibilidad como la pendiente de la curva de deflexión contra distancia en el eje Z (Figura 13). De cada curva se obtuvo la sensibilidad tanto en el ciclo de carga como en el de descarga. Cada indentación fue repetida 5 veces.



**Figura 13. Curva de deflexión contra distancia en el eje Z de donde se obtiene la sensibilidad.**

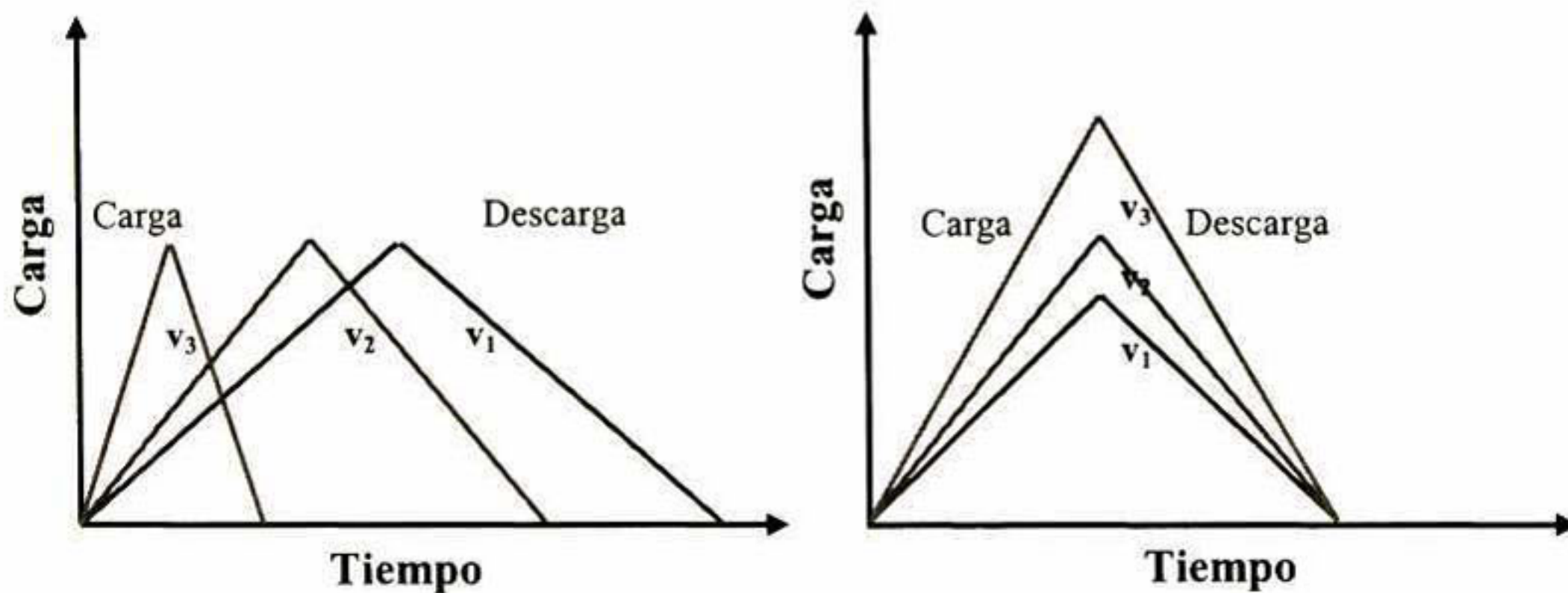
Para evaluar el efecto de la carga y de la velocidad de indentación sobre la sensibilidad se realizó un experimento en el que se variaron dichos factores. Los valores de la carga utilizados se presentan en la Tabla 1. Cada una de estas cargas fue aplicada en cada velocidad de indentación.

**Tabla 1. Valores utilizados para evaluar el efecto de la carga y la velocidad de indentación.**

Carga (V)	Carga ( $\mu\text{N}$ )
0.3	16.4
0.5	26.7
0.7	37.8
0.9	48.3
1.1	58.4
1.3	68.8
1.5	79.4

Las velocidades de indentación en Hz empleadas en cada carga fueron las siguientes: 0.245, 0.517, 1.0, 1.99, 3.49 y 4.65.

En la Figura 14 se presenta un ejemplo del efecto que puede tener la velocidad de indentación en el caso de mantener la carga aplicada constante (a) y en el caso de que el tiempo sea constante (b).



**Figura 14. Ciclo de indentación, (a) manteniendo la carga fija y (b) manteniendo el tiempo de duración de la indentación fijo.**

En este trabajo de investigación el efecto de la velocidad de indentación se evaluó manteniendo fija la carga.

La sensibilidad es parámetro que debe ser determinado cada vez que se desee hacer pruebas de nanoindentación en el sistema Nanoscope IV Dimension 3100. Esto se debe a que durante el proceso de calibración rutinario del equipo es necesario colocar el “spot” del laser en la superficie superior del cantilever, justo por encima de la punta. Este proceso se realiza de forma manual por lo que el “spot”, generalmente no se posiciona en el mismo lugar cada vez.

#### **4.2.2.1.3. Determinación de la Función de Área.**

Para determinar la función de área se utilizó una muestra estándar de oro sobre la cuál se hicieron indentaciones. Al inicio del experimento se evaluó el efecto de algunos parámetros sobre las huellas producidas por indentación, ya que estas serían utilizadas para la determinación de la función de área. Con el fin de identificar la zona de caracterización se realizó una indentación con un microdurometro Buheler Micromet 2100 series con punta de geometría Vickers (diagonal 1= 111.6  $\mu\text{m}$ , diagonal 2=113.9  $\mu\text{m}$ ), esto permitió encontrar de nuevo las huellas y en algunos experimentos tomar imágenes de las huellas con una punta de AFM además de la punta de diamante.

Debido a que existen diversos factores que pueden provocar que las huellas de las indentaciones no representen la geometría del indentador se hicieron algunos experimentos con el fin de determinar el efecto de dichos factores sobre la función de área. Uno de los factores evaluados fue el ángulo de barrido de la sonda. Se utilizó una carga de 102.2  $\mu\text{N}$  (1.8 V) y un valor de corrección de la inclinación de 22°. El ángulo de barrido fue variándose en 45° desde 0° hasta 270°.

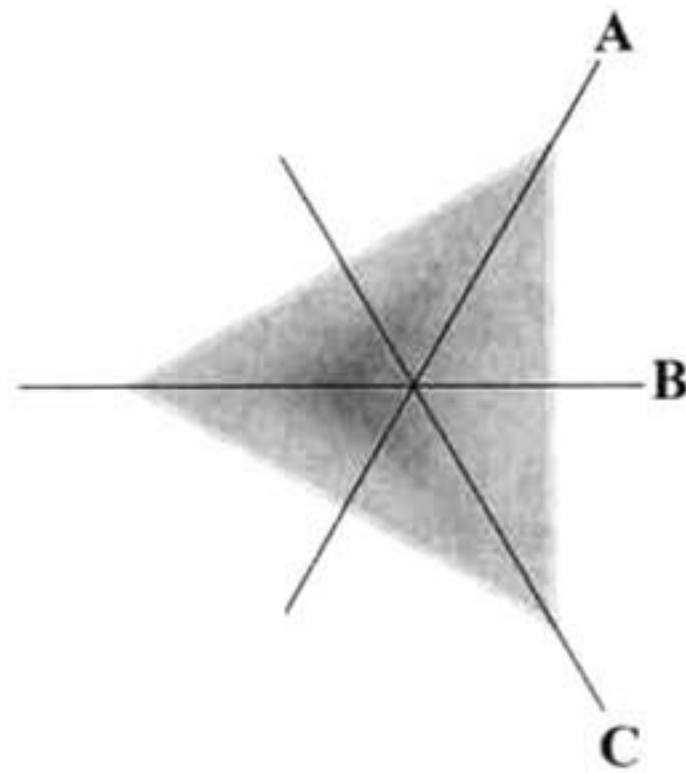
Otro factor estudiado fue la corrección de la inclinación del indentador (X rotate) el cual permite prevenir que la indentación se realice con una desviación de la dirección normal a la superficie de la muestra y además reducir la acumulación de material o pile-up. El

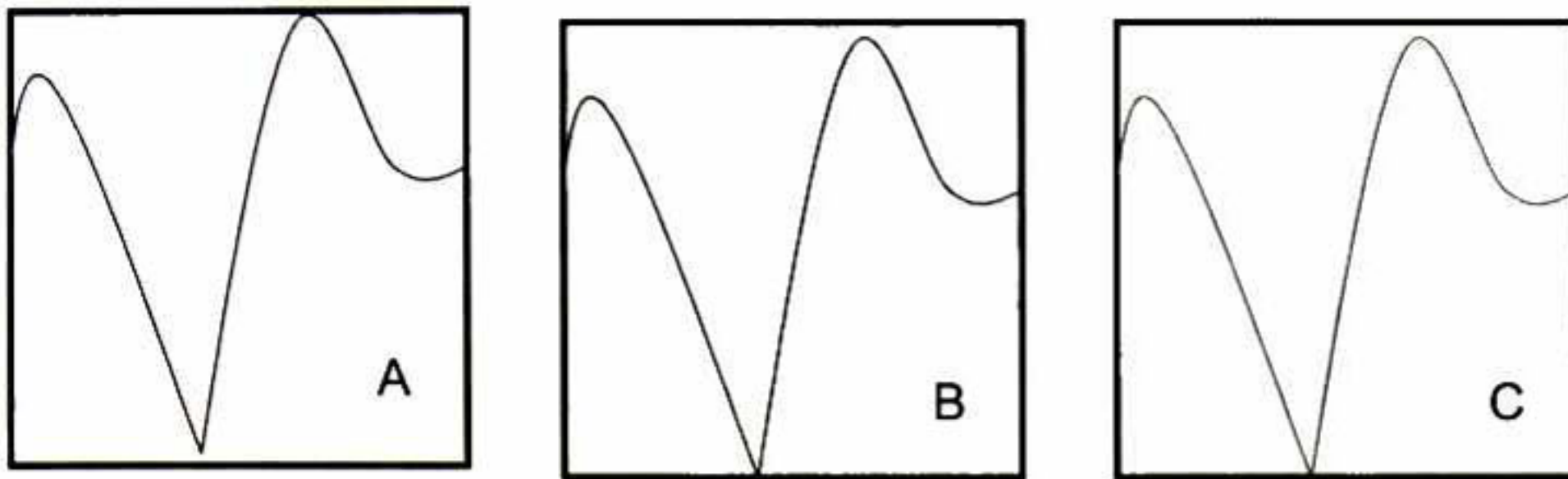


experimento se llevo a cabo aplicando una carga de  $100.3 \mu\text{N}$  (1.8 V) y los valores de la corrección empleados fueron de  $20^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $24^\circ$  y  $25^\circ$

Para definir el valor de la corrección de la inclinación del indentador que produjera que el indentador penetre en posición vertical a la superficie de la muestra se pueden tomar en cuenta diversos criterios. Binyang Du y colaboradores eligieron el que a simple vista produjera una menor área proyectada, sin embargo este criterio puede no ser muy adecuado debido a que es subjetivo. Con el fin de obtener resultados objetivos en este trabajo fueron utilizados dos criterios los cuales se describen a continuación.

1. Tamaño de la acumulación de material o pile up. Involucra la medición de la acumulación de material (altura) utilizando el programa Nanoscope III [Nan02]. El criterio toma en cuenta que la menor desviación de la punta de la dirección normal a la superficie de la muestra producirá huellas con similar acumulamiento en los tres lados de la huella. Para comparar el acumulamiento de material se tomaron los perfiles de tres ejes perpendiculares a cada uno de los lados de la huella nombrándoseles A, B y C como se muestra en la Figura 15. De acuerdo con estos perfiles se midió la altura del acumulamiento.





**Figura 15. Perfiles utilizados para obtener el tamaño del acumulamiento de material.**

2. Área proyectada. Se considera que el valor de la corrección de la inclinación del indentador que produzca huellas con menor área proyectada es el mejor. El área proyectada se obtiene por medio del programa WSxM [Wxs] a una misma profundidad de penetración para poder ser comparadas.

Una vez encontrado el valor de la corrección de la inclinación del indentador mas adecuado, es posible determinar la función de área. Esto puede hacerse analizando la imagen de la huella utilizando el programa WSxM, el cual tiene la capacidad de calcular el área proyectada en función de la profundidad de penetración. Se grafica  $A$  contra  $h_c$ , calculando  $h_c$  a partir de la ecuación 13 con  $\varepsilon=0.75$  y la curva obtenida se ajusta a un polinomio del tipo:

$$A = C_1 + C_2 h_c + C_3 h_c^2 + C_4 h_c^3 + C_5 h_c^4 \quad 28$$

La función de área fue también determinada realizando una indentación en oro y empleando la imagen de la huella residual como un molde de la punta de diamante. Las características geométricas de la punta fueron determinadas empleando el programa Nanoscope III [Nan01] empleando los perfiles mostrados en la Figura 15.

#### **4.2.2.1.4. Medición de la dureza y modulo de elasticidad de los recubrimientos.**

Para obtener las propiedades mecánicas de los recubrimientos se hicieron indentaciones aplicando un rango de cargas desde  $12.8 \mu\text{N}$  hasta  $98 \mu\text{N}$  diferentes cargas. Empleando los datos de la curva de carga contra profundidad de penetración y una vez conociendo la función de área, la dureza fue calculada a partir de la ecuación 9 y el modulo de elasticidad con la ecuación 11.

#### **4.2.2.2. Hysitron Triboscope.**

El sistema Hysitron Triboscope de nanoindentación se operó en modo de carga múltiple en el rango de carga de  $500$  a  $10000 \mu\text{N}$  (dependiendo de la muestra) utilizando una punta de diamante con geometría Berkovich., la cual fue calibrada para la obtención de su función de área como se describe a continuación.

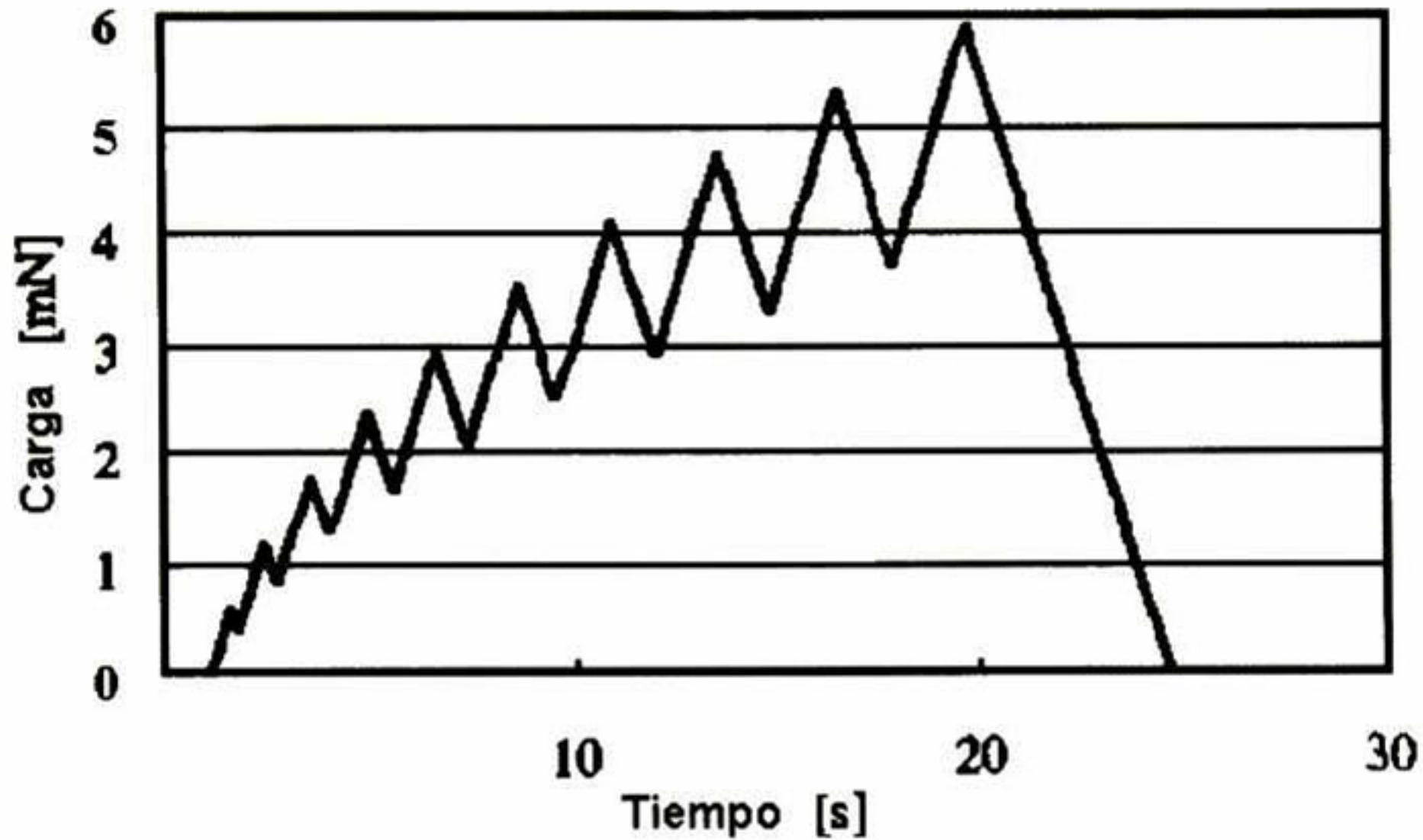
##### **4.2.2.2.1. Función de Área del Indentador y Complianza de la Máquina.**

El procedimiento a seguir para la determinación de la función de área es en el que se utilizan los datos de la curva de carga-profundidad de penetración, como se describió en la sección 2.2.2. Se empleó un estándar de cuarzo fundido, para el cual se conoce su modulo de elasticidad ( $E=72 \text{ GPa}$ ;  $\nu=0.17$ ) y se realizaron varias indentaciones aplicando diferentes cargas y para cada una de ellas se calculo el área mediante la ecuación 21. Los valores del área así obtenidos se graficaron en función de la profundidad de penetración y la curva obtenida se adecuó al modelo de la ecuación 22.

Por otro lado la complianza de la máquina se obtuvo de la intersección en una curva de la complianza total medida ( $C_t$ ) contra la raíz cuadrada del área ( $A$ ).

**4.2.2.2. Medición de la Dureza y Modulo de Elasticidad de los recubrimientos.**

La nanoindentación se realizó en un punto de la superficie de la muestra aplicando cargas en 10 pasos (Figura 16), la carga se va incrementando en cada paso. Cuando se ha aplicado la carga máxima de cada paso se descarga en un 75% y entonces se carga de nuevo.



**Figura 16. Representación esquemática del ciclo de indentación bajo un experimento de cargas múltiples en diez pasos.**

El valor de la carga para cada uno de los diez pasos se obtiene a partir de la siguiente ecuación:  $P_n = \frac{nP_{max}}{10}$

$$P_n = \frac{nP_{max}}{10}$$

29

En donde  $n$  tiene valores del 1 al 10 para cada valor de  $P_n$ .

En el caso del incremento de tiempo, la ecuación general para el diseño de experimentos en función de  $P_{max}$ , considerando la velocidad de carga y descarga ( $dP_c/dt$  y  $dP_d/dt$ , respectivamente) constante, de 1 mN/s esta dada por la siguiente expresión:

$$t_n - t_{n-1} = \frac{P_{\max}}{10} (10 + 0.25n) \quad 30$$

En el ejemplo que se presenta (Figura 16), el tiempo total de duración del experimento es de 25 segundos. El total de experimentos para cada muestra se varió de acuerdo al grado de reproducibilidad de cada experimento y por lo menos se realizaron cuatro corridas en cada muestra y cada corrida comprende diez puntos experimentales en función de la profundidad de penetración. Con este diseño se obtienen 40 puntos experimentales a través del espesor del recubrimiento.

Finalmente el cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad se realizó empleando las ecuaciones 9.y 11 respectivamente.

## **5. Resultados y Discusión.**

En este capítulo se dividieron los resultados y la discusión de los mismos en dos bloques. La primera parte se ocupa de los experimentos de calibración de los sistemas de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100 y Hysitron Triboscope. En la segunda parte se presentan los resultados de las mediciones realizadas en un material híbrido de PMMA reforzado con partículas de SiO<sub>2</sub>.

### **5.1. Calibración del Equipo Nanoscope IV Dimension 3100.**

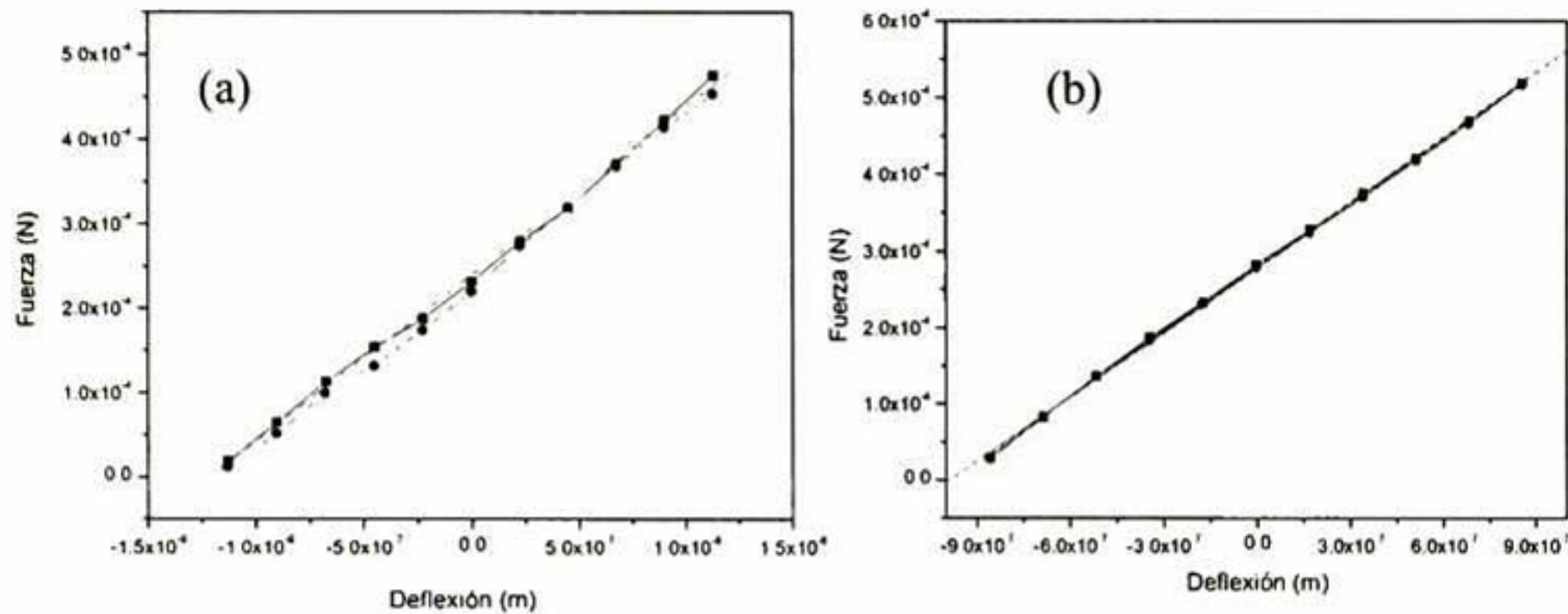
A continuación se presentan los resultados de las calibraciones de la rigidez del cantilever, de la deflexión del cantilever en función del voltaje aplicado o sensibilidad y de la función de área de la punta de indentación. Como se mencionó en el capítulo de antecedentes teóricos, estas calibraciones son necesarias tanto para el correcto funcionamiento del sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100 como para el cálculo de las propiedades mecánicas de los materiales a través de la determinación precisa de la función de área.

#### **5.1.1. Constante de Rigidez del Cantilever.**

En el presente trabajo de investigación fueron utilizadas dos sondas, las cuales se calibraron para determinar la constante de rigidez del cantilever de cada una. Por medio de la calibración se obtiene el gráfico de fuerza aplicada al cantilever en función de la deflexión. La constante de rigidez del cantilever se obtiene de la pendiente de este gráfico, calculándose como el promedio de dos repeticiones.

En la Figura 17 (a) se muestra el gráfico para la sonda con número de serie 7465414, de la cual se tiene que la constante de rigidez promedio es de 198.2 N/m con una frecuencia de resonancia de 50.3 kHz y utilizando una sensibilidad de 225.6 nm/V. En la Figura 17 (b) se muestra el gráfico para la sonda con número de serie 7955414, de la cual se tiene que la

constante de rigidez promedio es de 281.7 N/m con una frecuencia de resonancia de 74.2 kHz y utilizando una sensibilidad de 170.9 nm/V. El valor de la corrección de la inclinación del indentador recomendada para cada sonda es de 22° para la primera y 12° para la segunda. La constante de rigidez obtenida para cada punta fue utilizada en todos los experimentos que se hicieron posteriormente.



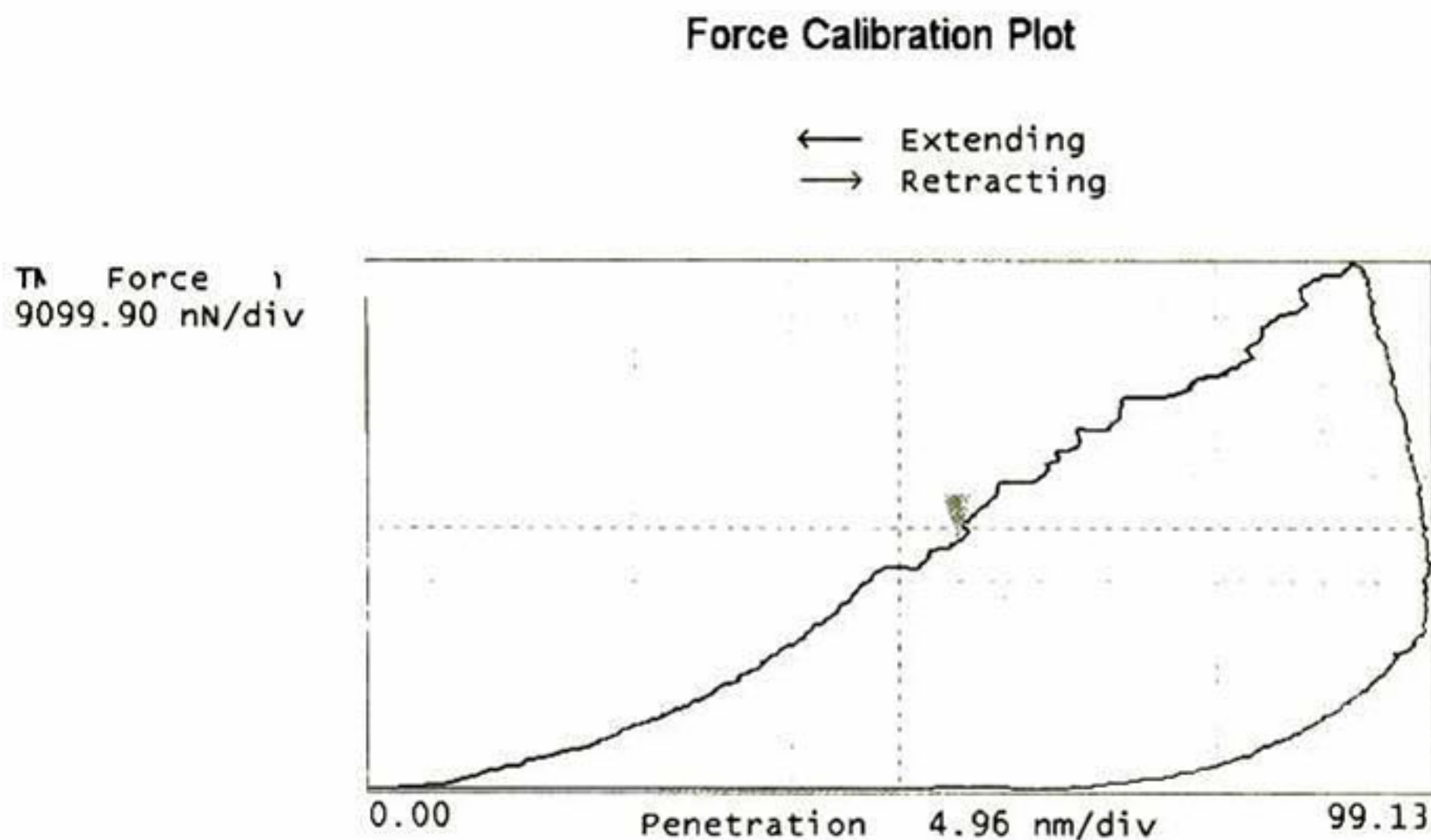
**Figura 17. Calibración de la constante de rigidez del cantilever. (a) sonda con número de serie 7465414, (b) sonda con número de serie 7955414.**

### **5.1.2. Deflexión del Cantilever en Función del Voltaje Aplicado: Sensibilidad.**

Los gráficos de carga contra profundidad de penetración que se obtuvieron inicialmente en oro, no podían ser analizados debido a que las curvas de descarga no presentaban un comportamiento adecuado (Figura 18). Es decir, este tipo de gráficos debería de ser semejante al presentado en la Figura 9 (b), ya que el oro es un material rígido-plástico.

Uno de los factores que tiene una influencia fundamental en la generación de la curva de carga-profundidad de penetración es la sensibilidad. El parámetro de sensibilidad debe interpretarse como el factor de conversión de la señal de detección del láser en el fotodiodo de cuadrantes del microscopio de fuerza atómica, el cual está relacionado directamente con la deflexión del cantilever durante la indentación. En resumen, la sensibilidad tiene un impacto

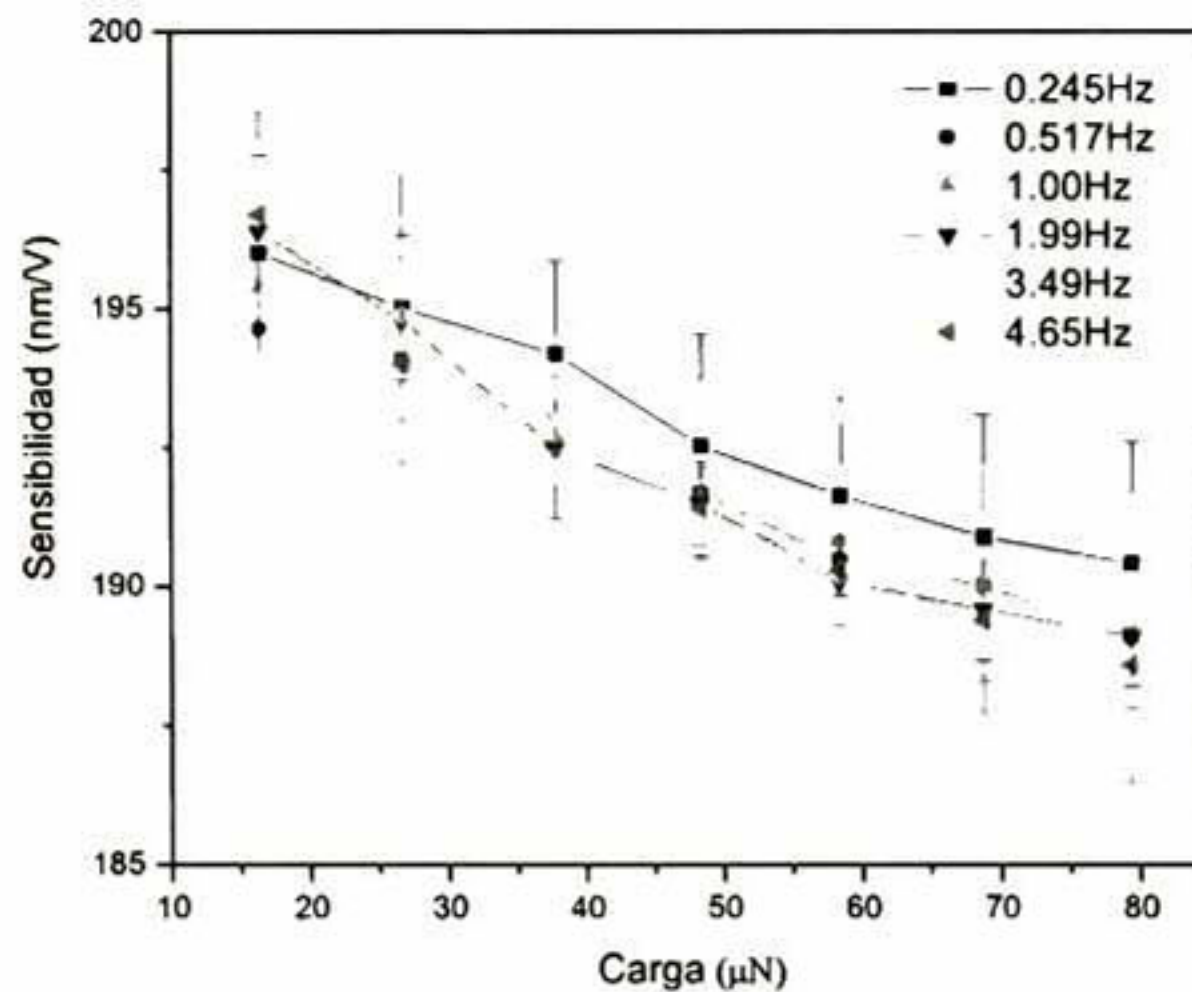
directo en la medición de la profundidad de penetración del indentador. La determinación de este valor generalmente se realiza haciendo una calibración con un estándar de zafiro, haciendo indentaciones aplicando un cierto rango de cargas y promediando los valores de la sensibilidad en todo el rango. Sin embargo, al emplear este valor promedio se está considerando que la carga no tiene un efecto significativo sobre la sensibilidad. Debido a lo anterior se evaluó el efecto de la carga y además la influencia de la velocidad de indentación sobre la sensibilidad. En las siguientes páginas se presentan los resultados de estos experimentos.



**Figura 18. Grafico de carga-profundidad de penetración correspondiente a una indentación en oro.**

En la Figura 19 se presenta el gráfico de la sensibilidad contra la carga aplicada utilizando diferentes velocidades de indentación. De estos resultados se discutirán a continuación los efectos de la magnitud de la carga aplicada y de la velocidad de indentación sobre la sensibilidad.





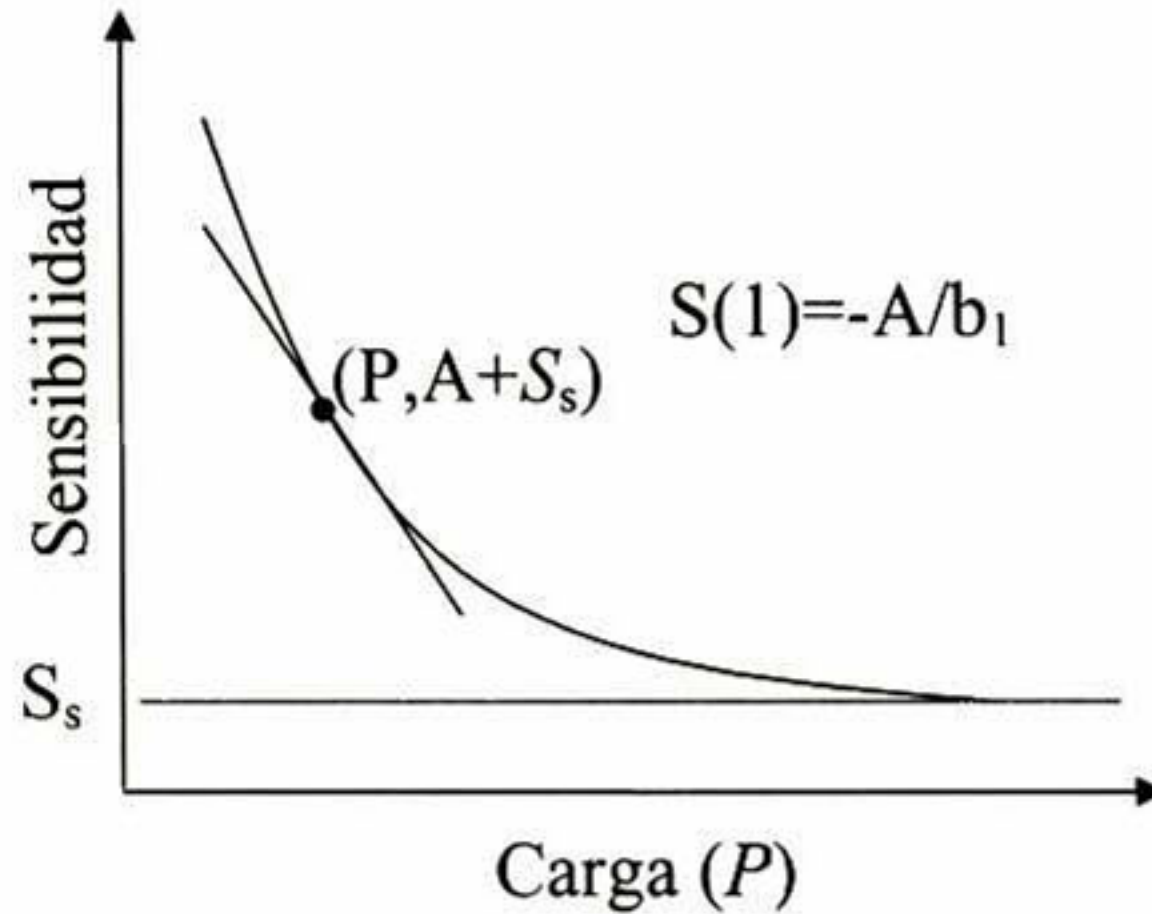
**Figura 19. Variación de la sensibilidad con respecto a la carga con diferentes velocidades de indentación.**

En la gráfica de la Figura 19 se observa claramente que al incrementarse la carga, la sensibilidad disminuye significativamente, mientras que el efecto de la velocidad de indentación es despreciable. Este resultado es muy significativo ya que se tenía la hipótesis inicial (basada en la sugerencia del manual de utilización del sistema Nanoscope IV) de que la sensibilidad se puede determinar a partir del promedio obtenido a diferentes cargas de indentación.

Con el fin de tener un mejor manejo y poder comparar los resultados, además de interpolar y extrapolar los valores de sensibilidad a valores de carga diferentes a los utilizados en la gráfica, en cada una de las calibraciones se hizo un ajuste de los datos utilizando la siguiente ecuación.

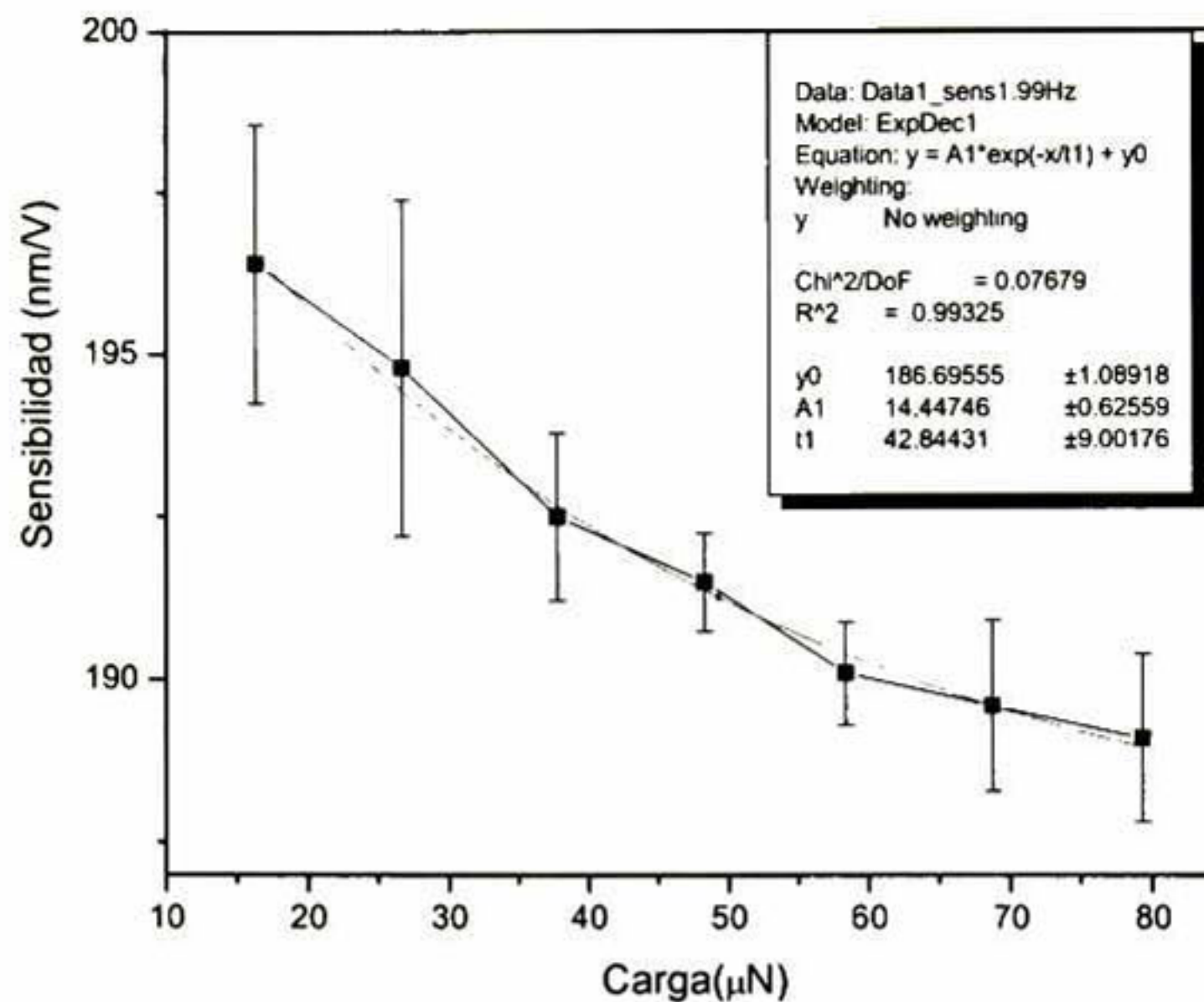
$$\text{Sensibilidad} = S_s + A_1 e^{(-P/b_1)}$$

En donde  $P$  es la carga aplicada en  $\mu\text{N}$ ,  $S_s$  es la sensibilidad de saturación, la cual es constante a cargas elevadas,  $b_1$  es la constante de decaimiento y  $A$  es la amplitud. En la Figura 20 se representan estos parámetros.



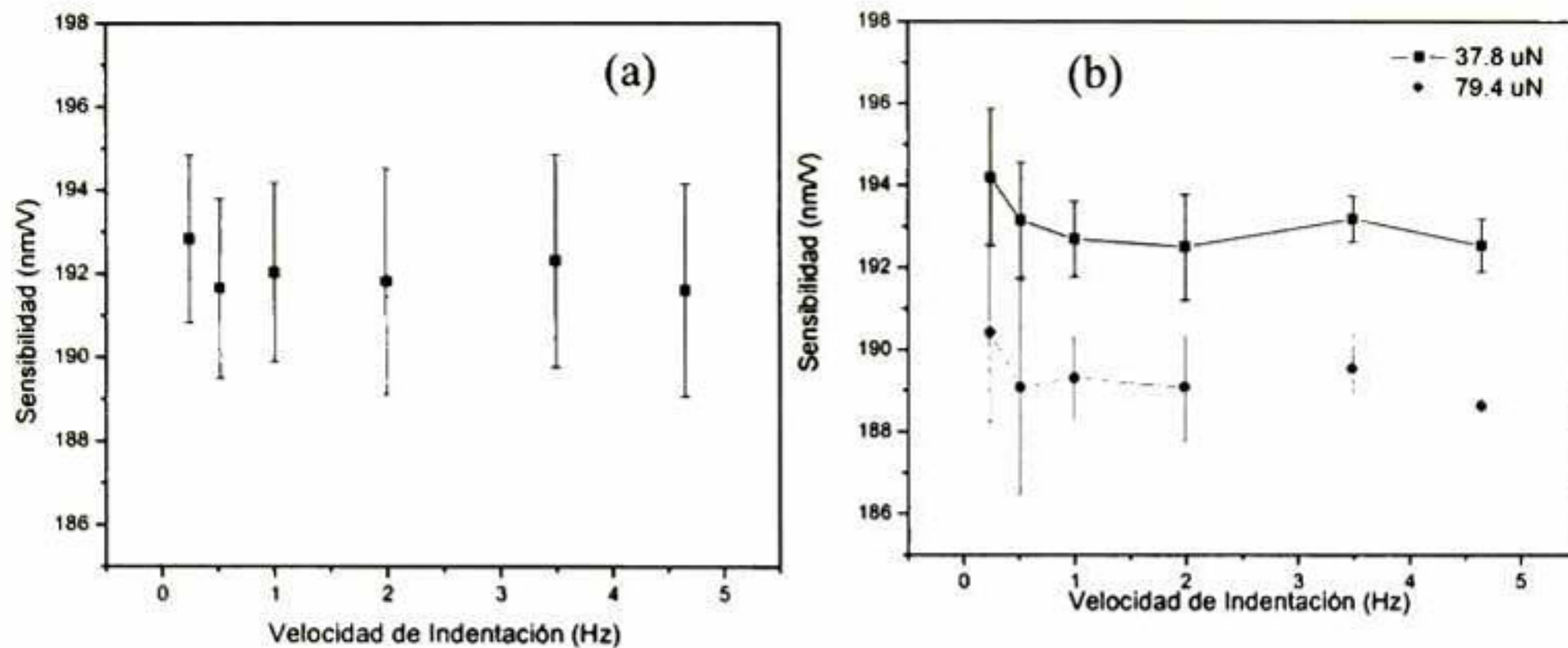
**Figura 20. Representación esquemática de los parámetros de la ecuación 31 a la gráfica experimental de variación de la sensibilidad del cantilever en función de la carga de indentación.**

En la Figura 21 se tiene un ejemplo de este ajuste. En esta se puede apreciar que la ecuación describe adecuadamente el comportamiento de la sensibilidad con respecto de la carga. Nuevamente, este resultado nos permite emplear el valor de la sensibilidad para cualquier carga, aunque en la calibración solo se ensayen unos cuantos puntos a cargas bajas, lo cual contribuye a la obtención de curvas de carga contra profundidad de penetración que representen de mejor manera el comportamiento durante la indentación.



**Figura 21. Ejemplo de la adecuación del modelo a la gráfica promedio de resultados experimentales de variación de la sensibilidad del cantilever en función de la carga de indentación.**

De la Figura 19 se observa que aparentemente la velocidad de indentación no tiene un efecto significativo sobre el comportamiento de la sensibilidad. Sin embargo, sí se aprecia que existe inestabilidad a velocidades menores de 1 Hz (Figura 19, Figura 22). Debido a esto se eligió la velocidad de indentación de 1.99 Hz para ser utilizada en los experimentos posteriores. Estos resultados no concuerdan nuevamente con los que se presentan en la literatura [Bin01]. De acuerdo a Binyang Du y colaboradores la velocidad de indentación tiene un gran efecto sobre la sensibilidad [Bin01] como lo mostraron en experimentos similares, ellos evaluaron velocidades de indentación desde un poco más de 0 Hz hasta 11 Hz, y determinaron que por debajo de 2 Hz la sensibilidad tiene un incremento desde 22.22 nm/V y hasta 29.4 nm/V, a velocidades mayores de 2 Hz la sensibilidad toma valores constantes por lo que eligieron 3 Hz como el valor más adecuado para realizar indentaciones en un sistema Nanoscope III de Digital Instruments. En el presente trabajo se encontró que la velocidad de indentación no produce una variación significativa en el comportamiento de la sensibilidad (Figura 22), lo cual contradice los resultados encontrados por Binyang Du y colaboradores.



**Figura 22. Resultados experimentales de la sensibilidad a diferentes velocidades de indentación (a) Promedio de la sensibilidad a todas las cargas aplicadas y (b) Resultados con una carga intermedia y una carga alta.**

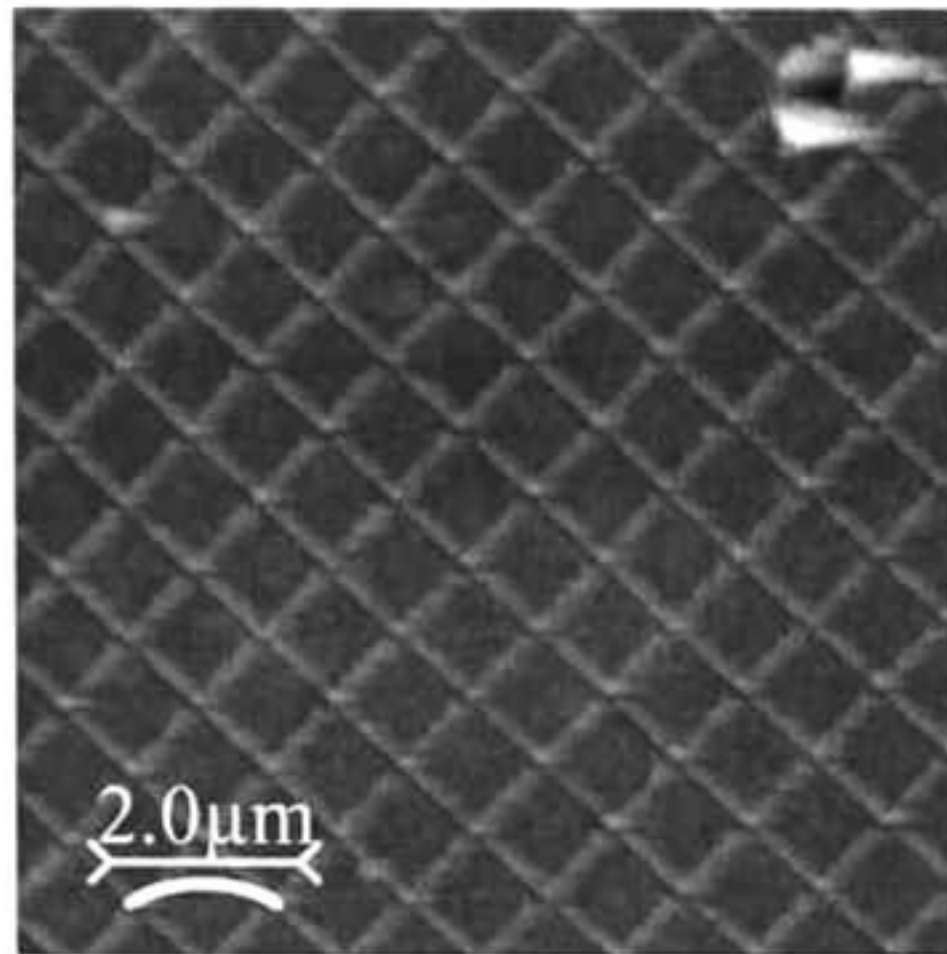
### 5.1.3. Función de Área.

La determinación de la función de área es uno de los procedimientos más importantes dentro de la calibración de cualquier sistema de nanoindentación. Este dato se utiliza directamente en el cálculo de las propiedades mecánicas de las superficies de los materiales. Como se mencionó anteriormente, su obtención de forma precisa es crucial para determinaciones cuantitativas de las propiedades mecánicas, ya que por ejemplo la dureza y el módulo de elasticidad son una función dependiente del área, entre otros parámetros.

Para ello se utilizaron dos procedimientos basados en la obtención de huellas en un material rígido plástico, en el primero se determina el área a cada profundidad de penetración y los datos así obtenidos se adecuan a un polinomio. En el segundo se analizan los perfiles de huellas realizadas por múltiples indentaciones en el mismo material, para determinar la geometría del indentador y de esta forma representarla a través de una función.

En la Figura 23 se tiene una imagen de AFM de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  del estándar de oro utilizado para la calibración. Se pueden observar las rejillas que miden  $1 \times 1 \mu\text{m}$ . Es importante no realizar

la indentación muy cerca o sobre las divisiones de las rejillas, ya que se podría tener un efecto significativo en los resultados.



**Figura 23. Superficie de la muestra estándar de oro a utilizar como material rígido plástico ideal.**

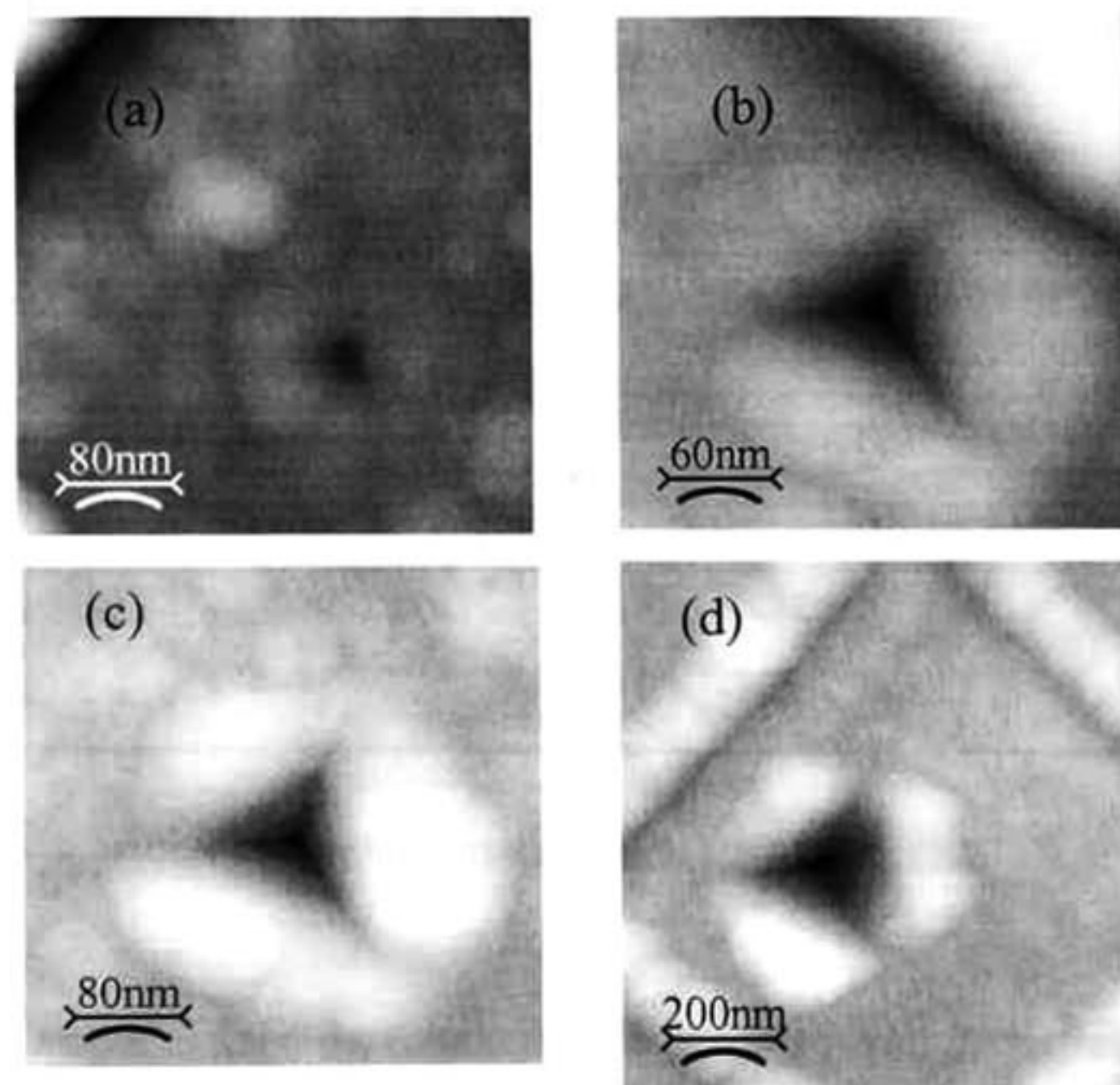
Durante la captura de una imagen el equipo detiene la aproximación de la punta a la superficie cuando la deflexión del cantilever llega a un valor crítico, que en el caso de un material rígido se alcanza fácilmente. En el caso de un material tan dúctil como el oro la punta logra penetrar antes de que se alcance la deflexión necesaria para detener el movimiento resultando en una huella como la que se observa en la esquina superior derecha de la Figura 23 (criterio de máxima deflexión del cantilever).

En la Figura 24 se muestran huellas obtenidas aplicando distintas cargas. La carga que se aplica en cada prueba está en unidades de volts, así que empleando la sensibilidad del cantilever y la Ley de Hooke el mismo software del equipo convierte esta carga a unidades de fuerza; por ello los valores presentados en las gráficas no son enteros.

Como se puede ver en la Figura 24 (a), la huella de la indentación hecha con una carga de  $18.23 \mu\text{N}$  es tan pequeña que se confunde con la rugosidad del estándar de oro por lo que se decidió no tomarla en cuenta para el análisis del área en función de la profundidad de

penetración. En el caso de las indentaciones hechas con cargas mayores el tamaño de la huella es adecuado para su estudio.

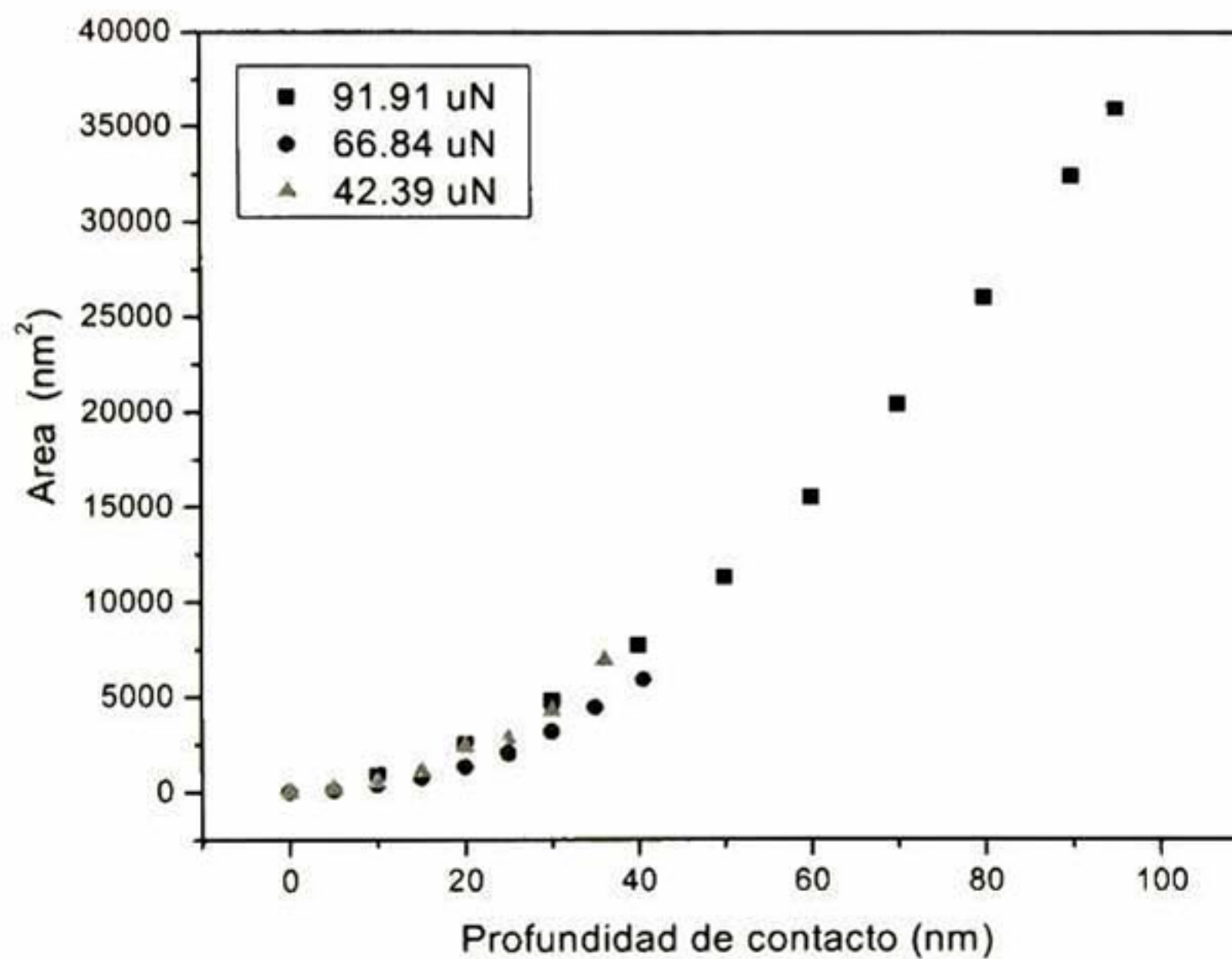
En la Figura 24 (b), (c) y (d) se puede observar como se presenta el fenómeno de acumulamiento de material o “pile up” Este fenómeno se produce cuando parte del material es desplazado por el mismo indentador hacia la superficie de forma que termina rodeando la huella. El “pile-up” es típico de un material suave como el oro. En la figura presentada, sin embargo, se aprecia que en el lado derecho (donde se encuentra el cantilever) hay más acumulamiento de material; este hecho es debido a que el indentador no entra en una dirección normal a la superficie, sino que existe un cierto ángulo de inclinación que es causado por la configuración actual del sistema. Dicho ángulo puede ser corregido de la manera como más adelante se explicará.



**Figura 24. Huellas de las indentaciones hechas aplicando cargas de (a) 18.23  $\mu\text{N}$ , (b) 42.39  $\mu\text{N}$ , (c) 66.84  $\mu\text{N}$  y (d) 91.91  $\mu\text{N}$ .**

a) Función de área adecuando los datos de área contra profundidad de penetración.

Para obtener el área proyectada de contacto en función de la profundidad de penetración, se hizo un análisis en el programa WSxM [Wsx02]. En la Figura 25 se tienen dichas relaciones, para las diferentes cargas. En esta figura se puede comprobar que los valores de área de contacto obtenidos de huellas con diferentes tamaños son muy semejantes, lo cual nos indica que podría ser correcto hacer una indentación con una carga muy grande y a partir de ella obtener la relación entre área y la profundidad de contacto en un rango más amplio. En este experimento se utilizó la sensibilidad promedio de una calibración con zafiro aplicando cargas desde 0.3 hasta 1.1 con incrementos de 0.2 V, sin embargo se observó que las curvas de fuerza tenían un comportamiento inusual.

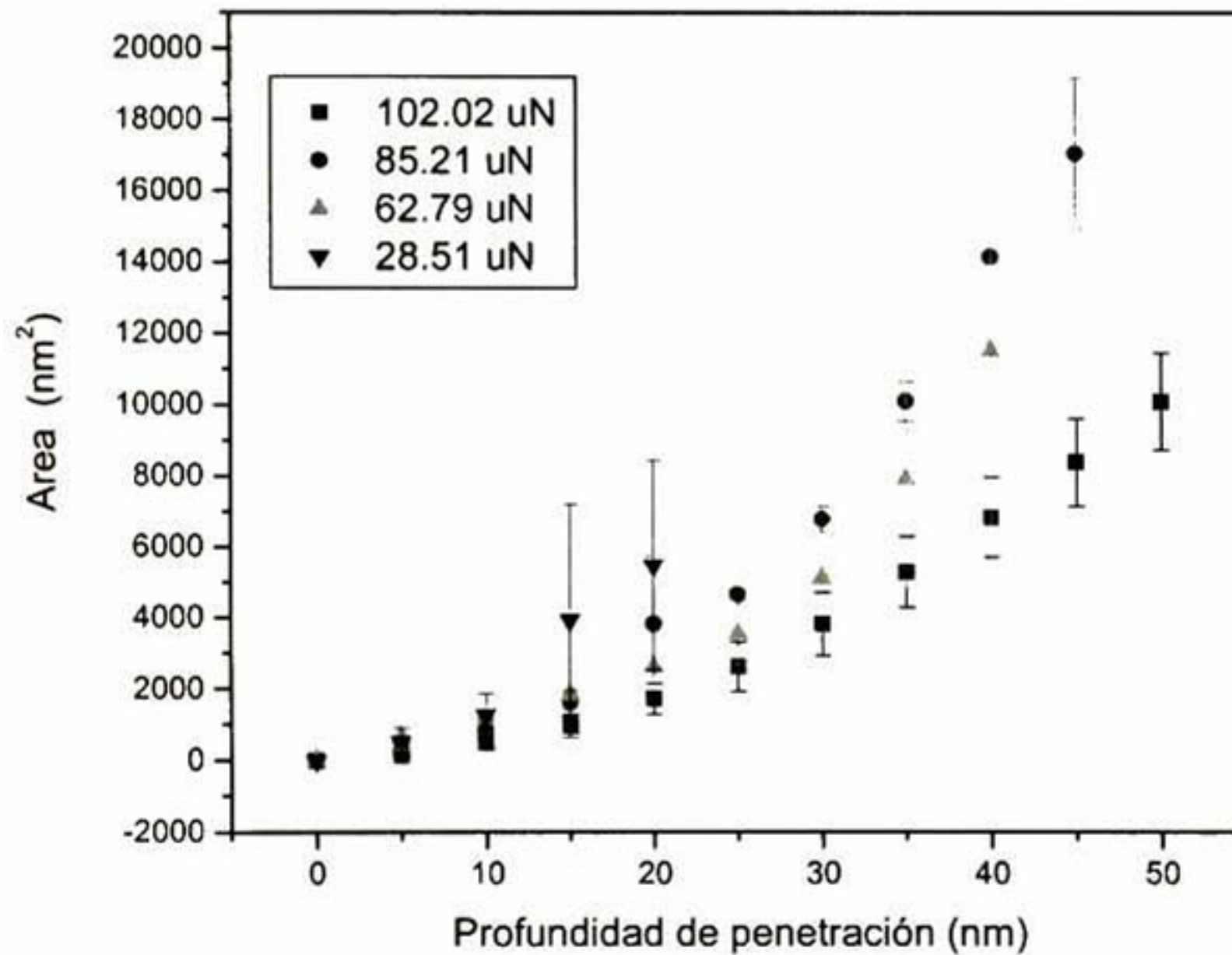


**Figura 25. Relación entre el área de contacto y la profundidad de penetración de indentaciones hechas con cargas pequeñas.**

Al intentar reproducir los resultados se obtuvo una gran variación con respecto a la carga como se puede ver en la Figura 26. Se detectó que esta variación es debida a la contaminación de la punta ya que durante la sesión experimental ésta recolectó material. El oro es muy dúctil

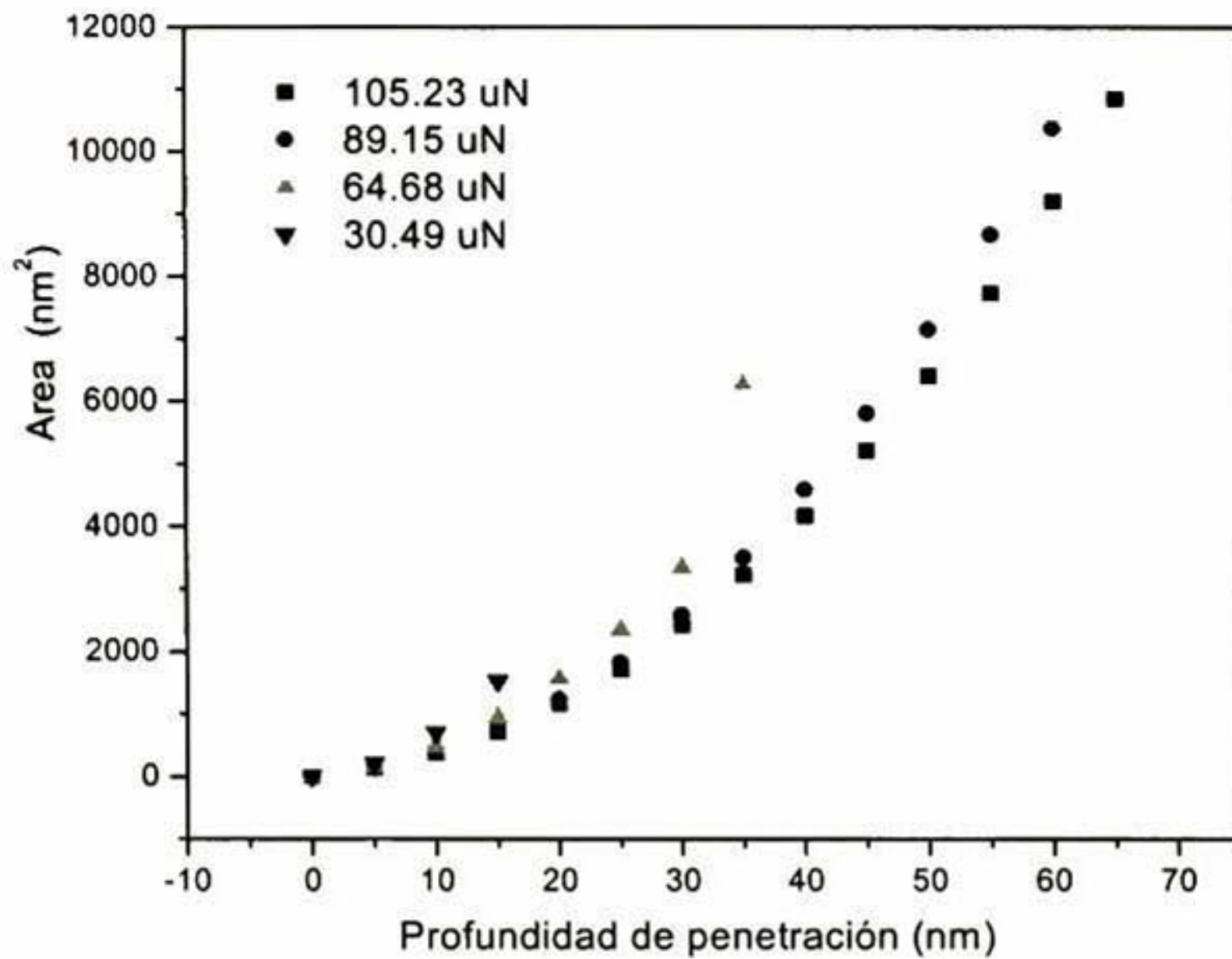
y fácilmente puede adherirse a la punta del indentador durante el barrido o el proceso de penetración. Para eliminar el material recolectado se realizó un barrido en un área muy grande (10 X 10  $\mu\text{m}$ ). Cabe mencionar que estos datos se obtuvieron con un ángulo de barrido de 45°.

Para comprobar que el comportamiento observado en la Figura 26 es debido a una contaminación de la punta, se repitió el experimento encontrándose la tendencia de que a menor carga (huella de menor tamaño) el área de contacto se hace mayor (Figura 27), esto puede ser debido a que el efecto de acumulamiento de material (pile-up) afecta en mayor proporción a las huellas pequeñas.



**Figura 26. Variaciones que se pueden tener cuando la punta se encuentra contaminada.**



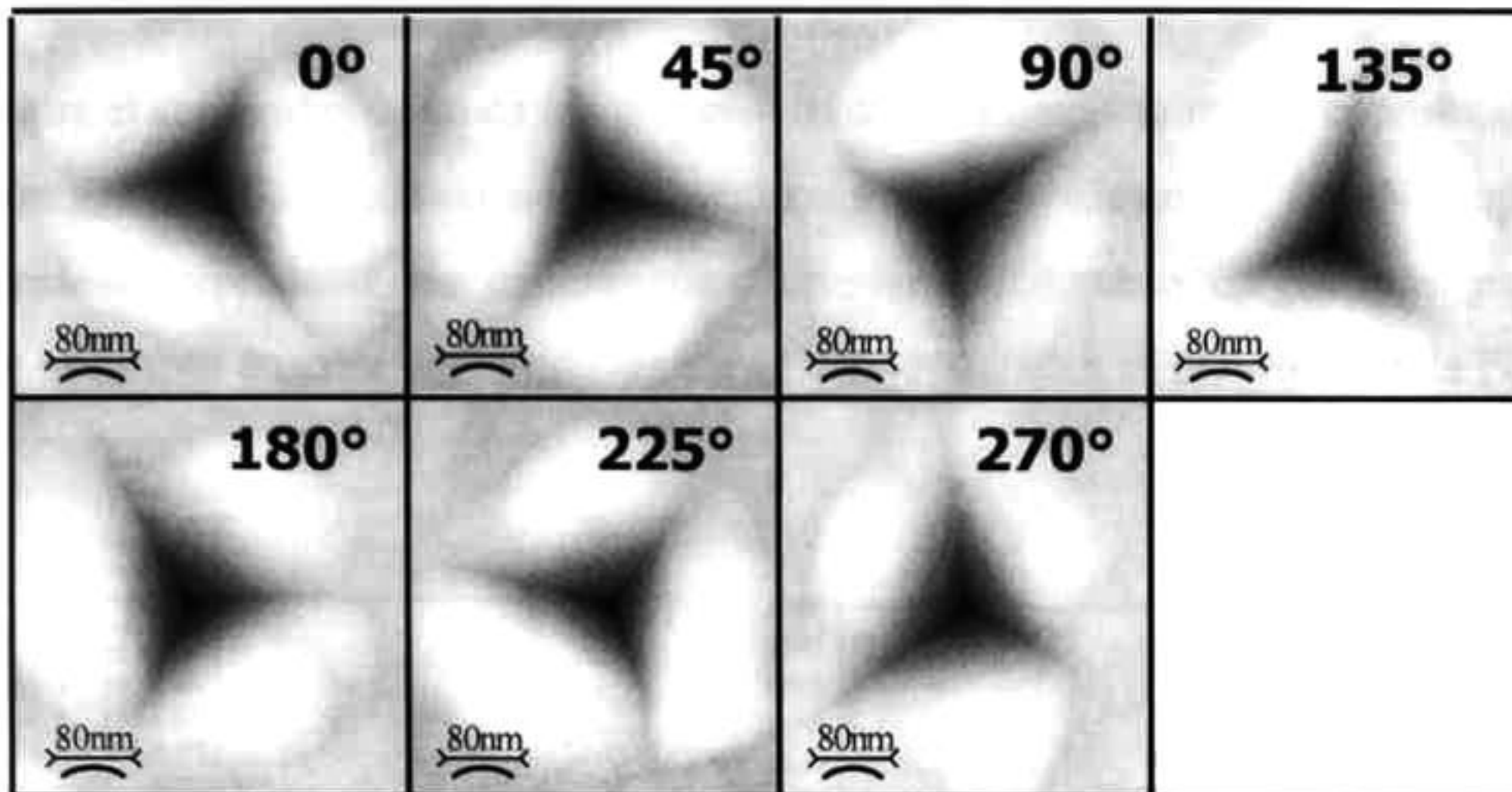


**Figura 27. Área de contacto en función de la profundidad de penetración.**

b) Efecto del ángulo de barrido sobre la función de área.

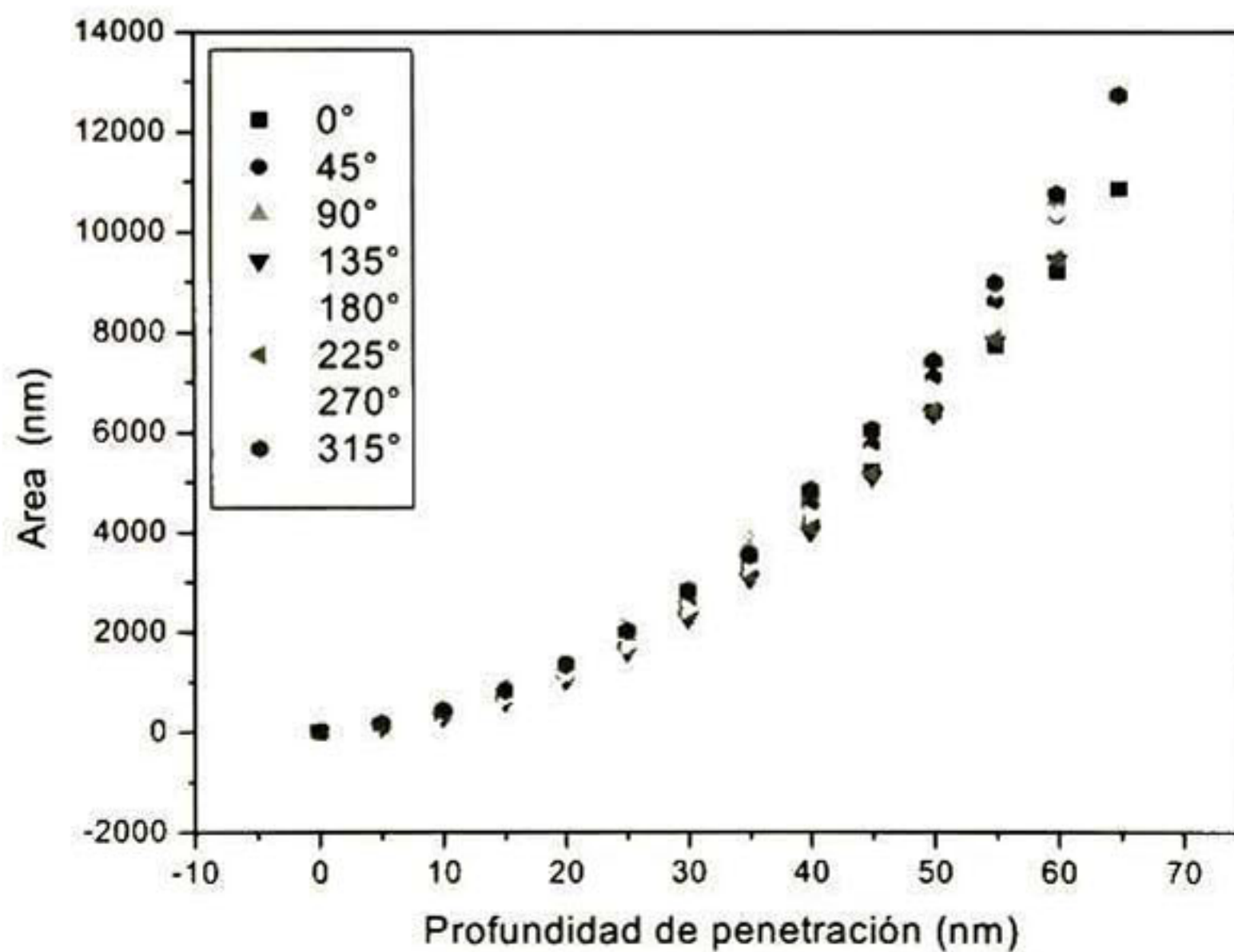
Debido a que los datos presentados en la Figura 26 se hicieron con un ángulo de barrido de  $45^\circ$  existía la posibilidad de que la variación del área medida fuera causada por este parámetro, por lo tanto para descartar su efecto sobre el área de contacto se hizo un experimento variando el ángulo de barrido y aplicando una carga de 105.2 uN.

El ángulo de barrido se refiere al ángulo en que se obtienen las imágenes posteriormente a la indentación los resultados correspondientes a las imágenes obtenidas con las misma punta de indentación en el modo del AFM se presentan en la Figura 28. Las imágenes de las indentaciones tienen una variación en ángulo como se puede observar en la Figura 28. Esto es debido a que al variar el ángulo de barrido la imagen se va construyendo iniciando de una región diferente en cada caso. Estas imágenes nos indican que aunque el sistema Nanoscope IV Dimension 3100 normalmente compensa la altura en la dirección de barrido lenta, esto no afecta a las imágenes de las huellas realizadas por nanoindentación.



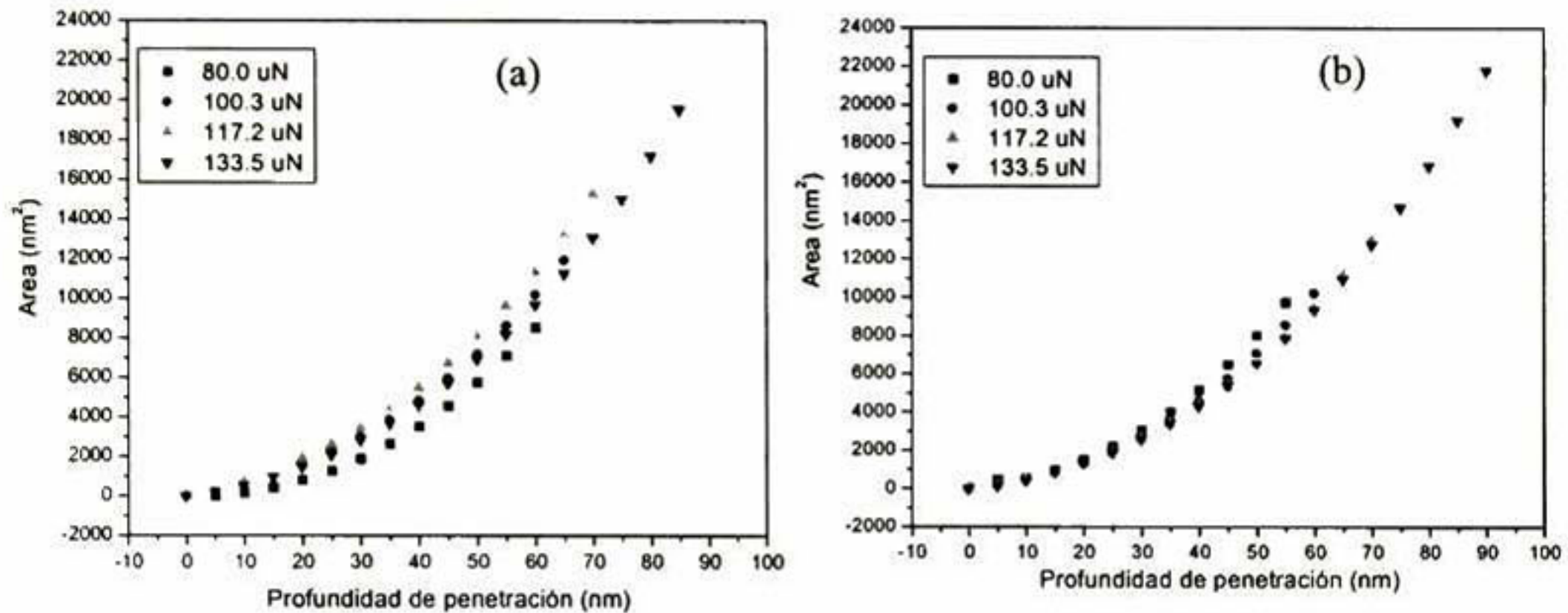
**Figura 28.** Imágenes de AFM de indentaciones hechas con diferentes ángulos de barrido.

En la Figura 29 se puede observar que el ángulo de barrido no tiene un efecto marcado sobre el área de contacto, sin embargo se aprecia que a profundidades mayores existe una dispersión mayor de los datos.



**Figura 29.** Efecto del ángulo de barrido sobre la relación del área de contacto contra la profundidad de penetración.

Debido a que el comportamiento de los gráficos del área de contacto contra la profundidad de penetración fue más adecuado cuando se utilizaron las cargas mayores a  $89 \mu\text{N}$  (Figura 27), fue conveniente reproducir los experimentos anteriores utilizando cargas más grandes y además se utilizaron ángulos de barrido de  $0^\circ$  y  $45^\circ$ , los resultados se presentan en la Figura 30 (a) y (b).

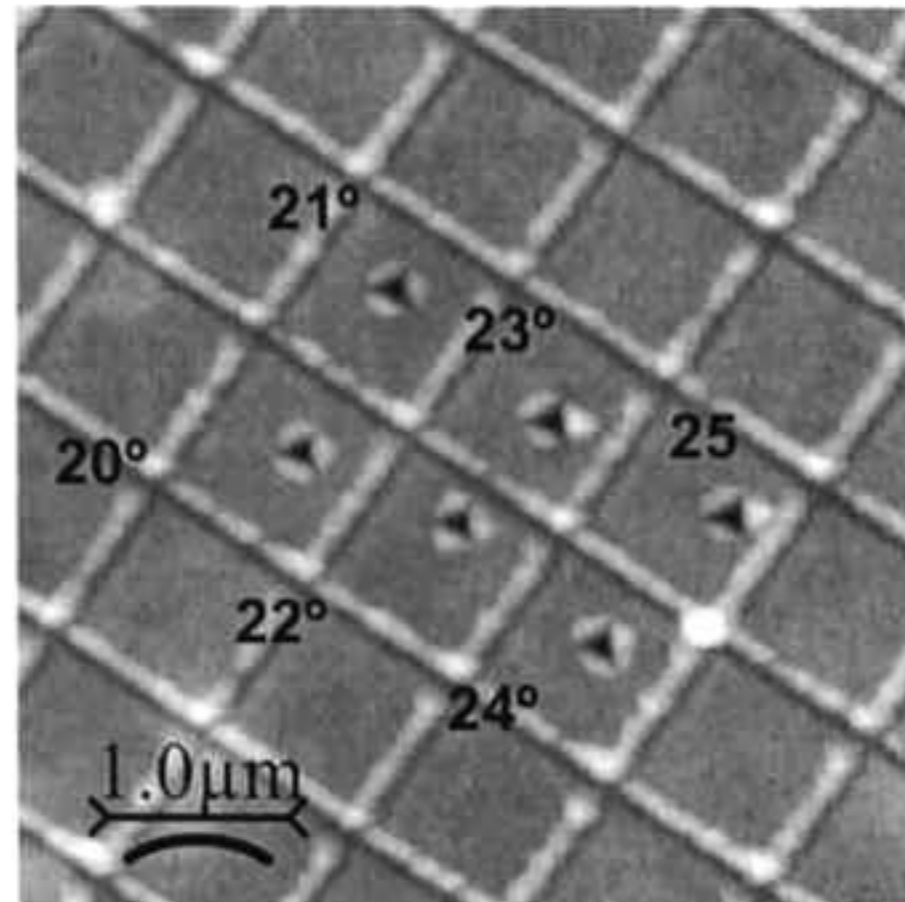


**Figura 30. Relación entre el área de contacto y profundidad de penetración con varias cargas, para un ángulo de barrido de  $0^\circ$  (a) y  $45^\circ$  (b).**

c) Efecto de la corrección de la inclinación del indentador.

Como se mencionó anteriormente debido a la configuración del sistema de nanoindentación Nanoscope VI Dimension 3100 el cantilever tiene una pequeña inclinación la cual puede provocar un mayor pile up en el lado de la huella que corresponde al lado donde se encuentra el cantilever. No obstante el equipo cuenta con una forma para corregir esta inclinación este es llamado X rotate. En esta sección se evaluó el efecto de este parámetro sobre las huellas de las indentaciones.

En la Figura 31 se presenta la imagen de las indentaciones hechas con valores de la corrección de la inclinación del indentador de  $20^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $24^\circ$  y  $25^\circ$ . En esta se observa que las huellas son muy similares por lo que a simple vista no es posible determinar cuál huella es la que produce un pile up menor.



**Figura 31. Huellas de las indentaciones hechas con diferentes valores de Corrección de la inclinación del indentador.**

Sin embargo empleando otros criterios de selección es posible determinar la corrección de la inclinación del indentador mas adecuada. Uno de ellos llamado criterio 1 (descrito en la sección 4.2.1.2) es en el que se emplean los perfiles de la huella para medir la altura de la acumulación de material alrededor de la huella. En la Figura 32 se presenta la pantalla del programa Nanoscope III [Nan01] en el que se seleccionan los perfiles de una de las huellas analizadas para la medición del pile up.

En la Figura 33 se presenta la altura de la acumulación de material alrededor de la huella. El criterio de medir el tamaño de la acumulación de material toma en cuenta que el valor de la corrección de la inclinación que produzca huellas con el pile up de los tres lados de la indentación mas similares es el mas adecuado es el de 24° ya que es el que produce el acumulamiento de cada lado de la huella más similar.

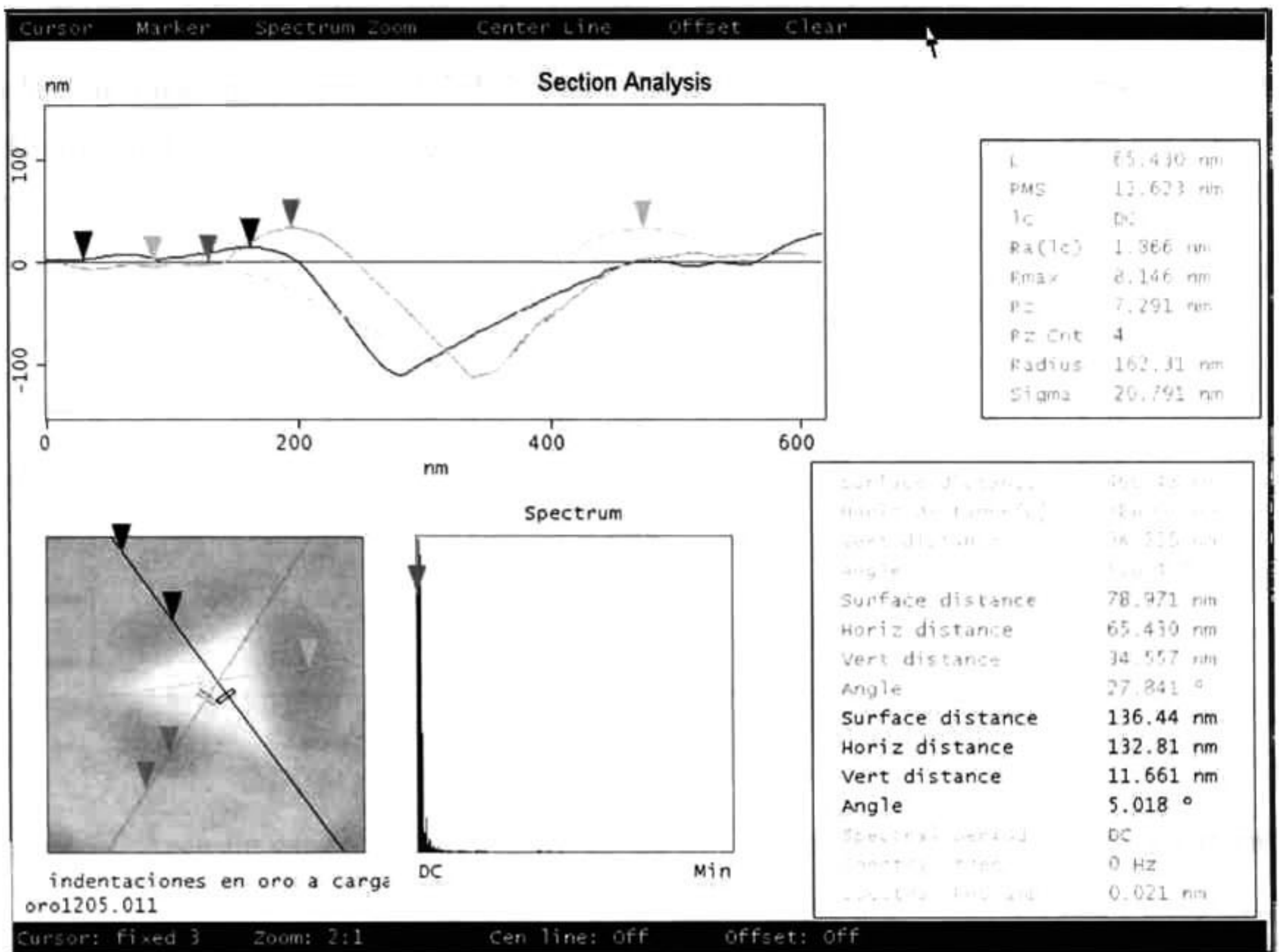


Figura 32. Medición de la altura de la acumulación de material alrededor de la huella en el programa Nanoscope III . [Nan01]

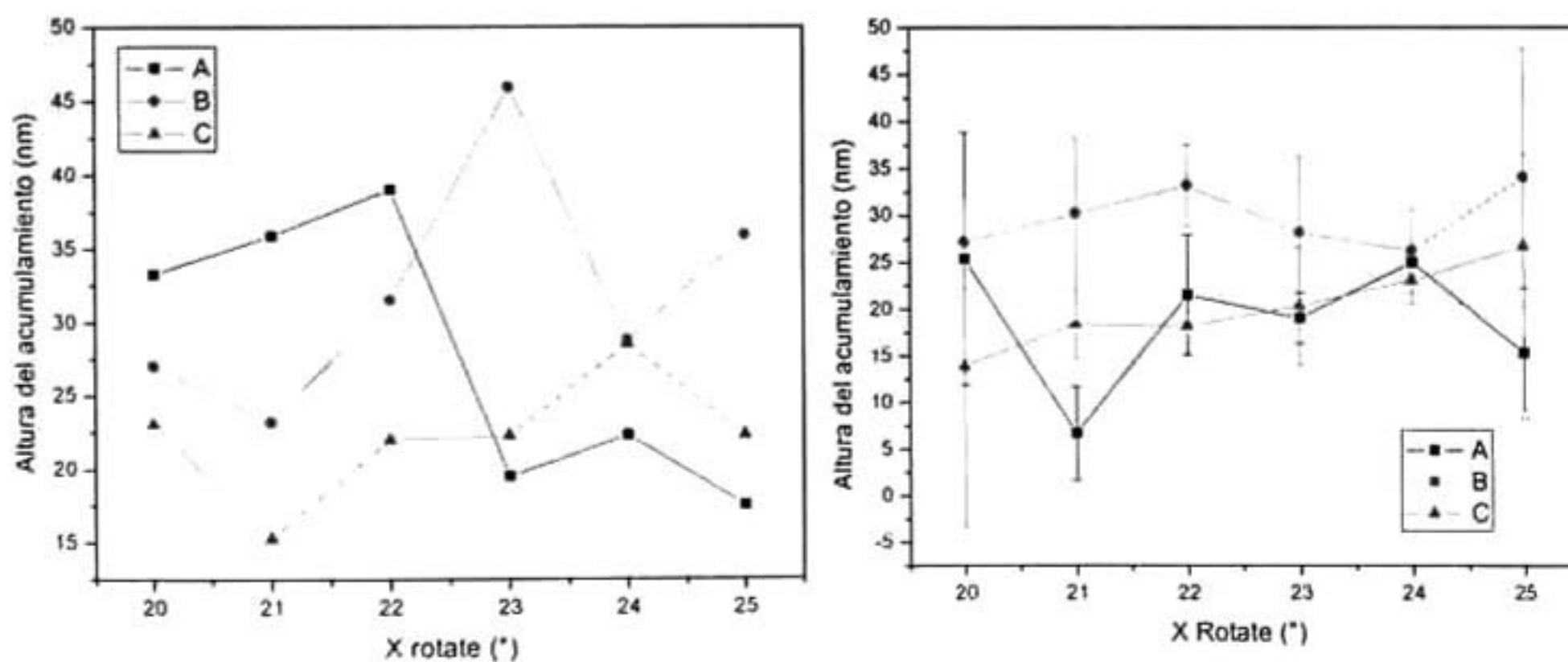
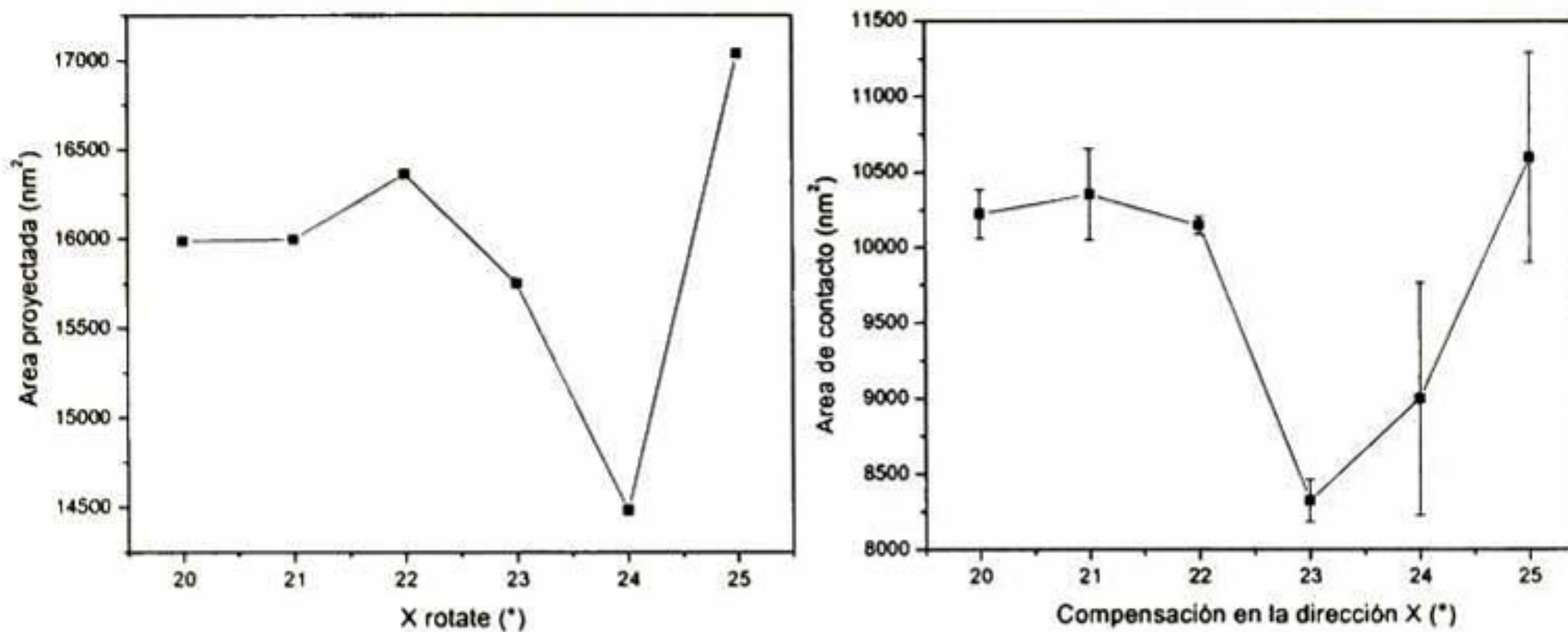


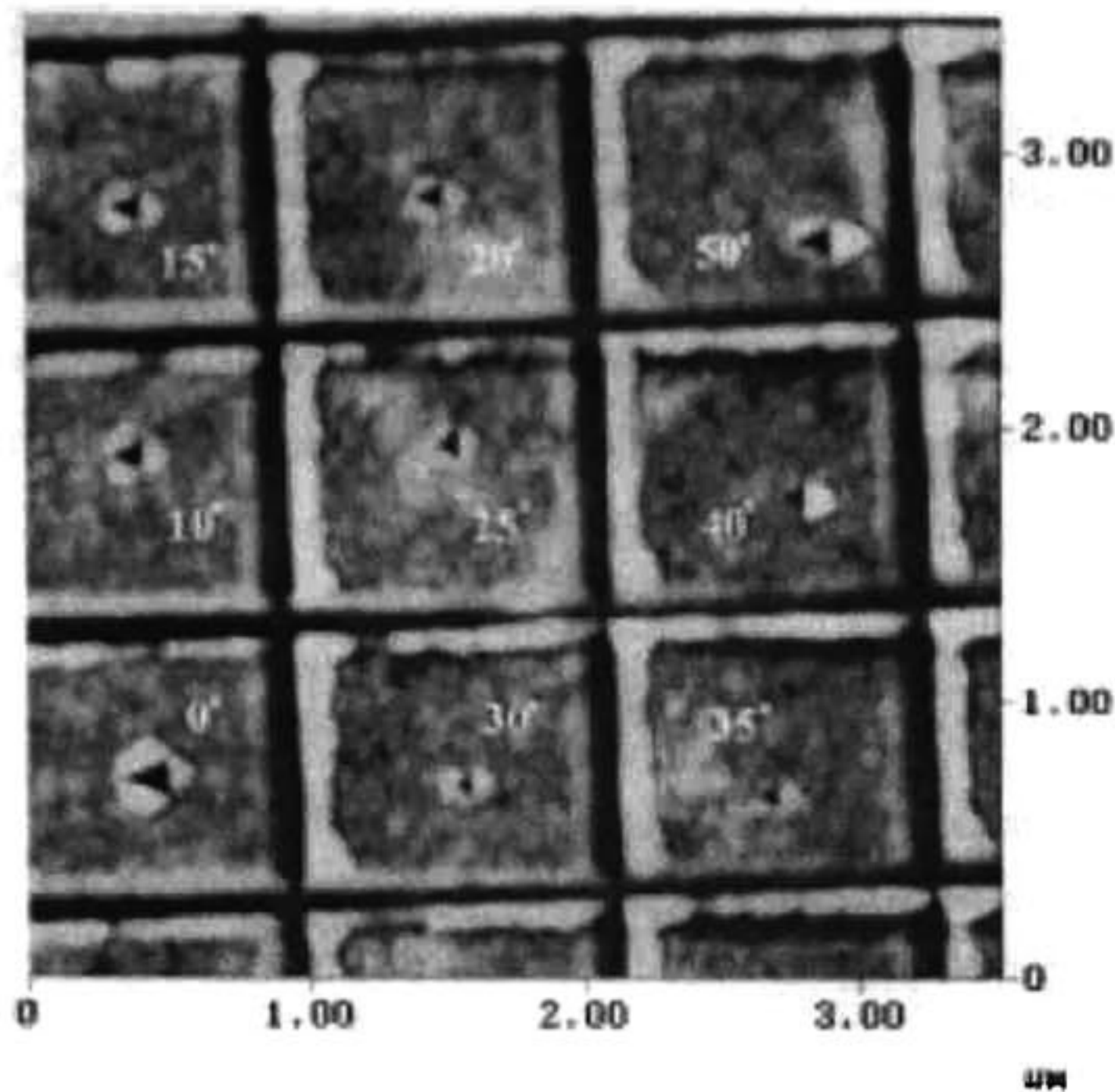
Figura 33. Altura del acumulamiento del material para cada valor de Corrección de la inclinación del indentador.

Utilizando el criterio 2, en donde es analizada el área de contacto proyectada en cada una de las huellas a una misma profundidad de penetración (Figura 17), el valor de corrección de la inclinación del indentador que proporciona una menor área proyectada es el de 24°.



**Figura 34. Área de contacto proyectada de las huellas realizadas con diferentes valores de corrección de la inclinación del indentador.**

Es importante resaltar que un análisis tan sistemático del efecto del parámetro de la corrección de la inclinación del indentador como el que se presenta en este trabajo no ha sido reportado previamente en la literatura. A este respecto, Binyang Du y colaboradores hicieron una variación de la corrección de la inclinación del indentador (X rotate) en un rango de 0-50° en intervalos de 5° encontrando que un valor de corrección de la inclinación del indentador de 25° es el mas adecuado para reducir la desviación, sin embargo se llego a esta conclusión sólo observando el tamaño de la acumulación de material y el área de la huella que visualmente era más pequeña la imagen de estas huellas se presenta en la Figura 35 [Bin01].



**Figura 35. Imagen de las indentaciones en oro con distintos valores de corrección de la inclinación del indentador, [Bin01].**

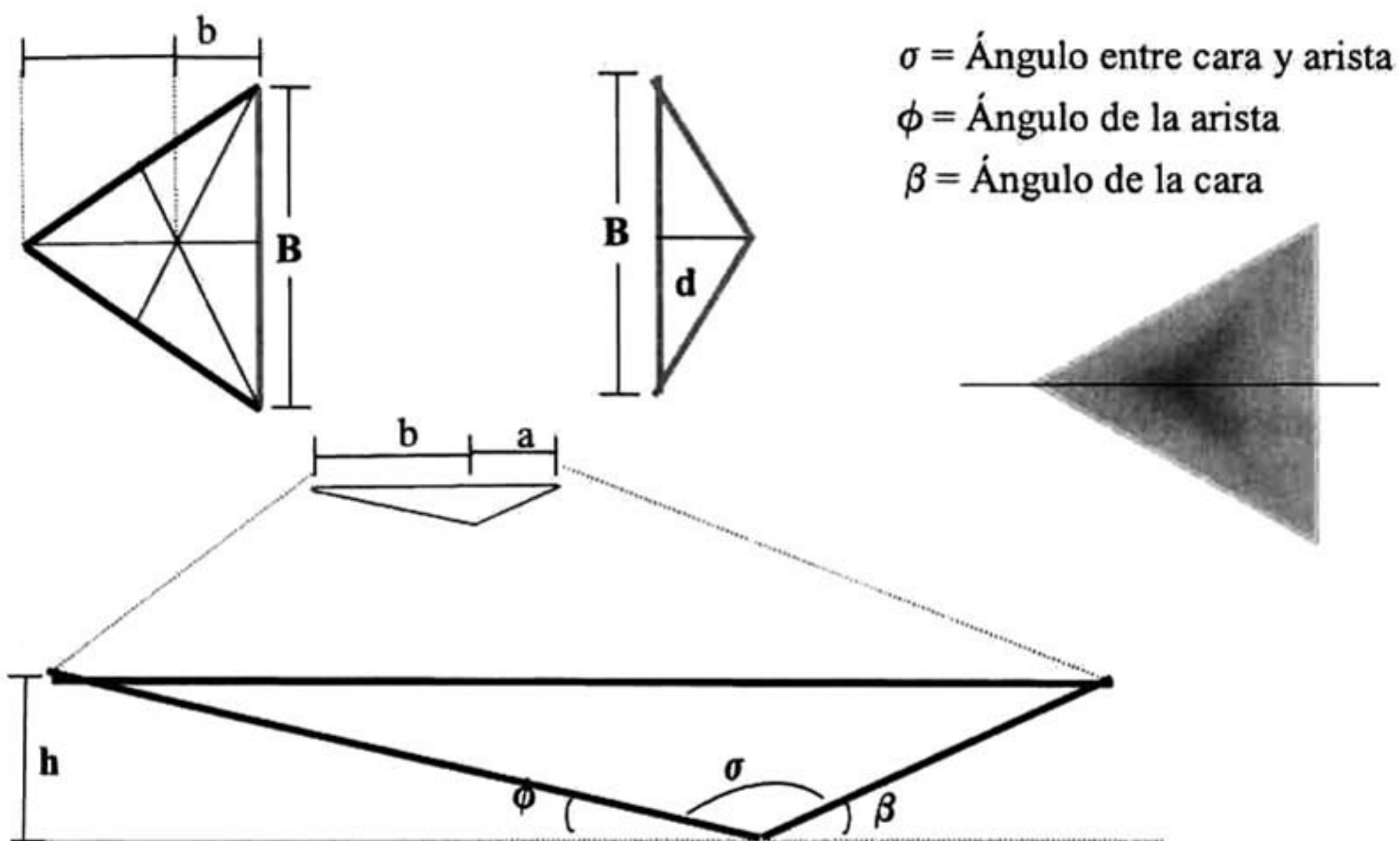
Utilizando el criterio de Binyang Du y colaboradores no se pudo determinar el valor de corrección de la inclinación del indentador que produjera una menor área proyectada y un menor acumulamiento de material, esto es debido a que, como se observa en la Figura 31 en un análisis tan fino de este parámetro las diferencias entre las huellas son muy pequeñas y no pueden ser determinadas visualmente.

Finalmente la función de área fue calculada haciendo una adecuación de los datos del área proyectada de varias huellas a un polinomio se presenta a continuación.

$$A = 453.920 - 61.589h_c + 6.943h_c^2 - 0.094h_c^3 + 7.46 \times 10^{-4} h_c^4$$

b) Función de área a partir de la geometría del indentador.

Por otro lado la función de área también fue calculada utilizando los perfiles de la huella realizada por indentación, como se explicó en la sección de procedimientos. De los perfiles se midieron los ángulos de la arista y de la cara de acuerdo a la Figura 36, con el conocimiento de estos datos y las características geométricas de la huella se desarrolló un procedimiento en el programa Math Cad en el que se calculó el área proyectada (A) en función de la profundidad de penetración (h).



**Figura 36. Esquema de la medición de los ángulos característicos de una huella producida por indentación.**

Los cálculos se realizaron a partir de las siguientes ecuaciones que relacionan la geometría del indentador como sigue:

$$d = \frac{h}{\cos \theta}$$



$$B = 2d \tan \alpha = 2h_c \frac{\tan \alpha}{\cos \theta} \quad 33$$

$$Ac = Sh_c \left( \frac{\tan \theta + \tan \gamma}{2} \right) = h_c^2 \frac{\tan \alpha}{\cos \theta} (\tan \theta + \tan \gamma) \quad 34$$

$$\cos \alpha = \frac{\text{sen} \phi}{\cos \theta} \quad 35$$

Donde  $\theta = 90-\beta$  y  $\gamma = 90-\phi$ . B es la longitud de un lado del triangulo equilátero que corresponde al área proyectada en la parte superior de la huella, d es la altura de la cara de la pirámide, a es la distancia desde una de las aristas de la pirámide, b es la distancia desde uno de los lados del área proyectada hacia el centro de la pirámide y h es la altura de la huella o profundidad de penetración.

Se emplearon 5 huellas donde la carga aplicada fue de  $94 \mu\text{N}$  (5V), los ángulos para estas huellas son los presentados en la tabla siguiente:

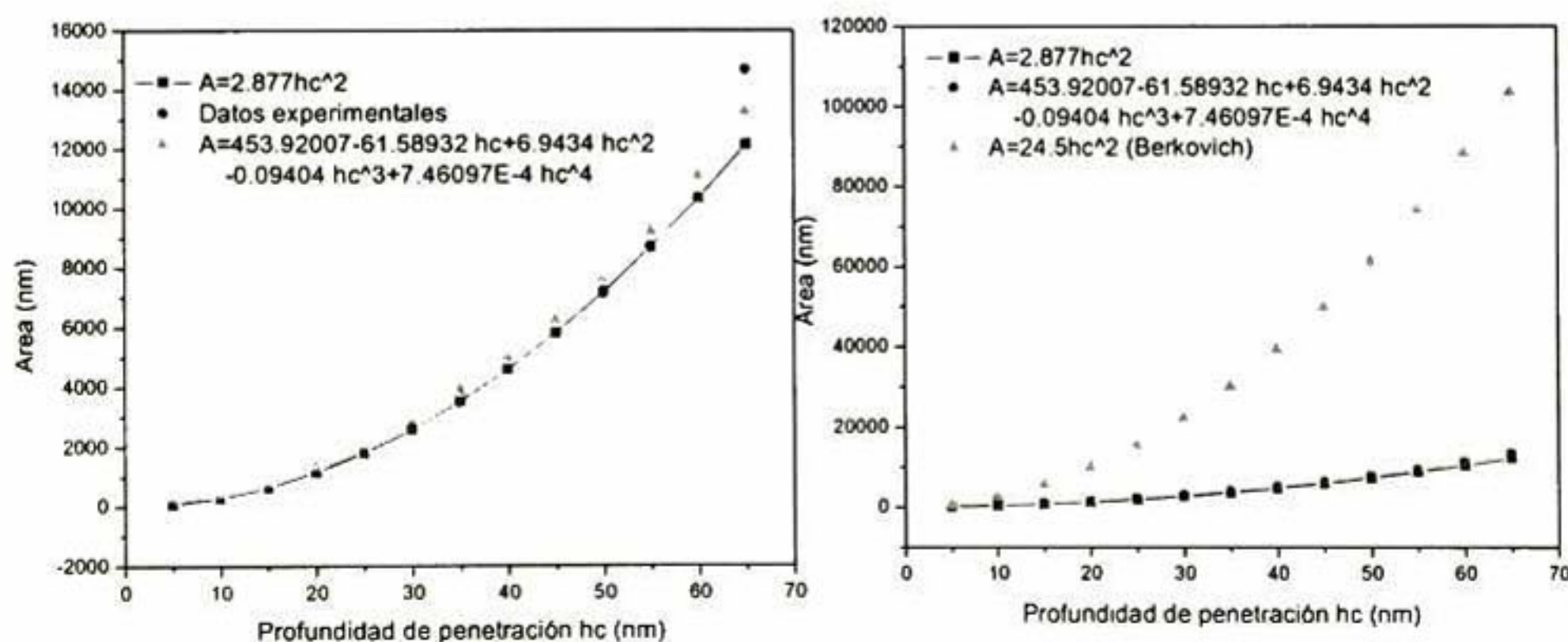
**Tabla 2. Ángulos empleados en el cálculo de la función de área.**

Fecha de la indentación	Ángulo de la cara $\beta$			Angulo de la arista $\phi$			Ángulo entre cara y arista $\sigma$		
	Perfil			Perfil			Perfil		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
23/04/04	50.58	57.55	50.58	38.57	30.51	28.74	89.14	88.06	79.32
03/05/04	52.41	54.83	55.96	38.04	31.84	32.86	90.45	86.67	88.82
03/05/04	52.94	52.14	53.71	38.50	32.75	29.75	91.44	84.89	83.45
10/05/04	53.17	57.94	55.62	40.04	34.19	34.81	93.21	92.12	90.43
10/05/04	52.91	49.10	51.93	38.85	31.56	32.56	91.76	80.66	84.49
Promedio	52.40	54.31	53.56	38.80	32.17	31.74	91.20	86.48	85.30

La función de área calculada es la siguiente:

$$A_f = 2.877h^2$$

En la Figura 37 se presentan ambas funciones de área, en la Figura 37 (a) se comparan con datos experimentales obtenidos de una huella en oro y en la Figura 37 (b) se comparan con la función ideal de un indentador Berkovich. En la comparación de la Figura 37 (a) se aprecia que cualquiera de los dos métodos utilizados representa adecuadamente a los datos experimentales. Es indiscutible que, aunque la punta con la que se hicieron las pruebas de nanoindentación tiene una geometría piramidal de base triangular, esta muy lejos de la geometría de una punta Berkovich. Este resultado es muy importante, ya que de las pocas publicaciones que involucran estudios de nanoindentación con el sistema Nanoscope se realizan aproximaciones de la geometría del indentador a la geometría Berkovich. Nosotros concluimos y recomendamos estrictamente la realización de la calibración, ya que, de acuerdo a nuestros resultados (Figura 37 (b)) la función de área para la geometría ideal Berkovich no deberá de ser usada para los cálculos de las propiedades mecánicas medidas con el sistema Nanoscope IV Dimension 3100.



**Figura 37. Comparación de (a) la función de área determinada por diferentes métodos y (b) con la función ideal para una punta Berkovich.**

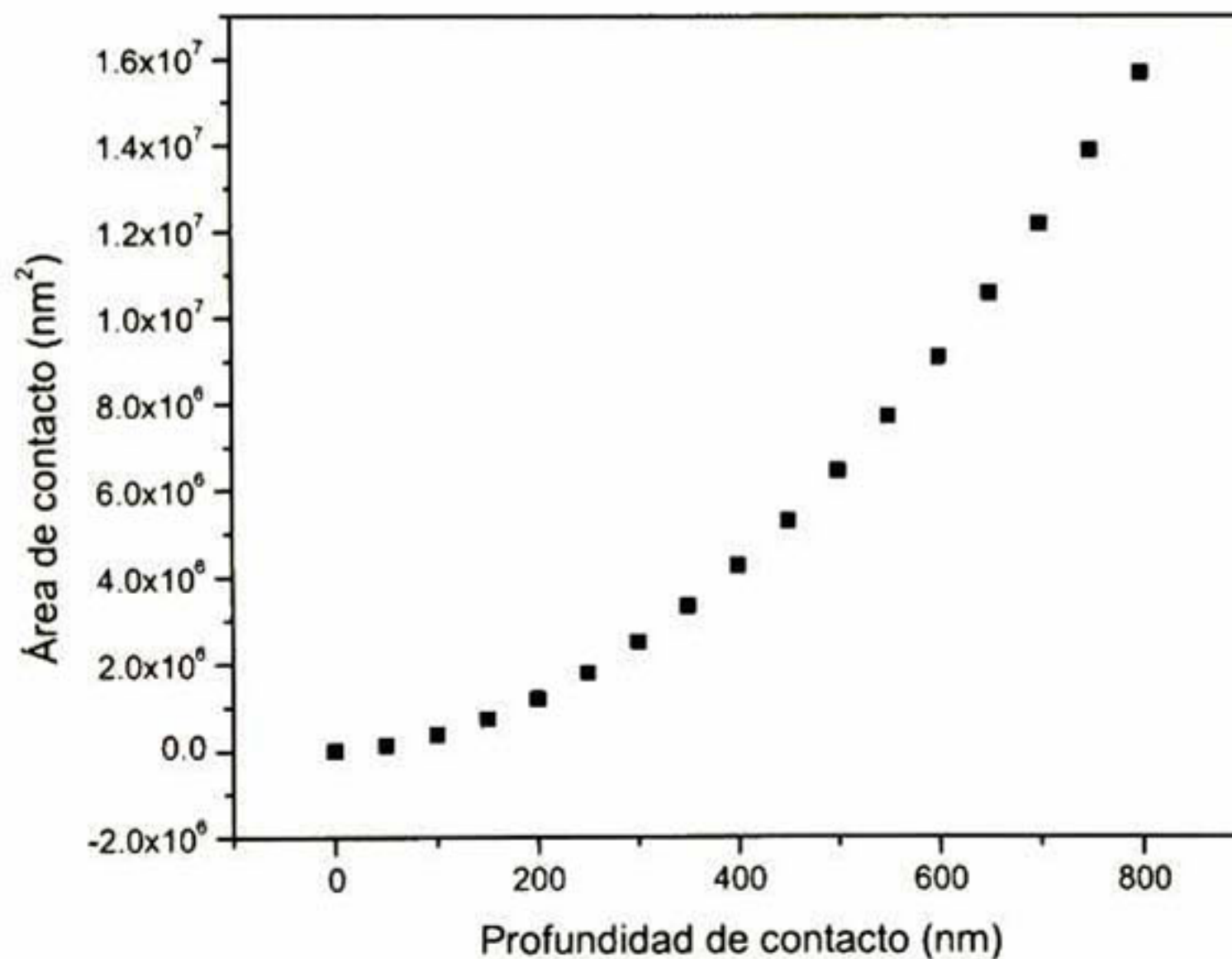
El cálculo de la dureza y el módulo de elasticidad en las pruebas en las que se utilizó el sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100 fue realizado empleando la función de área que fue adecuada a un polinomio.

## 5.2. Calibración del Equipo Hysitron Triboscope.

### 5.2.1. Función de Área.

La función de área calculada con el método descrito en la sección 4.2.2.2.1. es la siguiente:

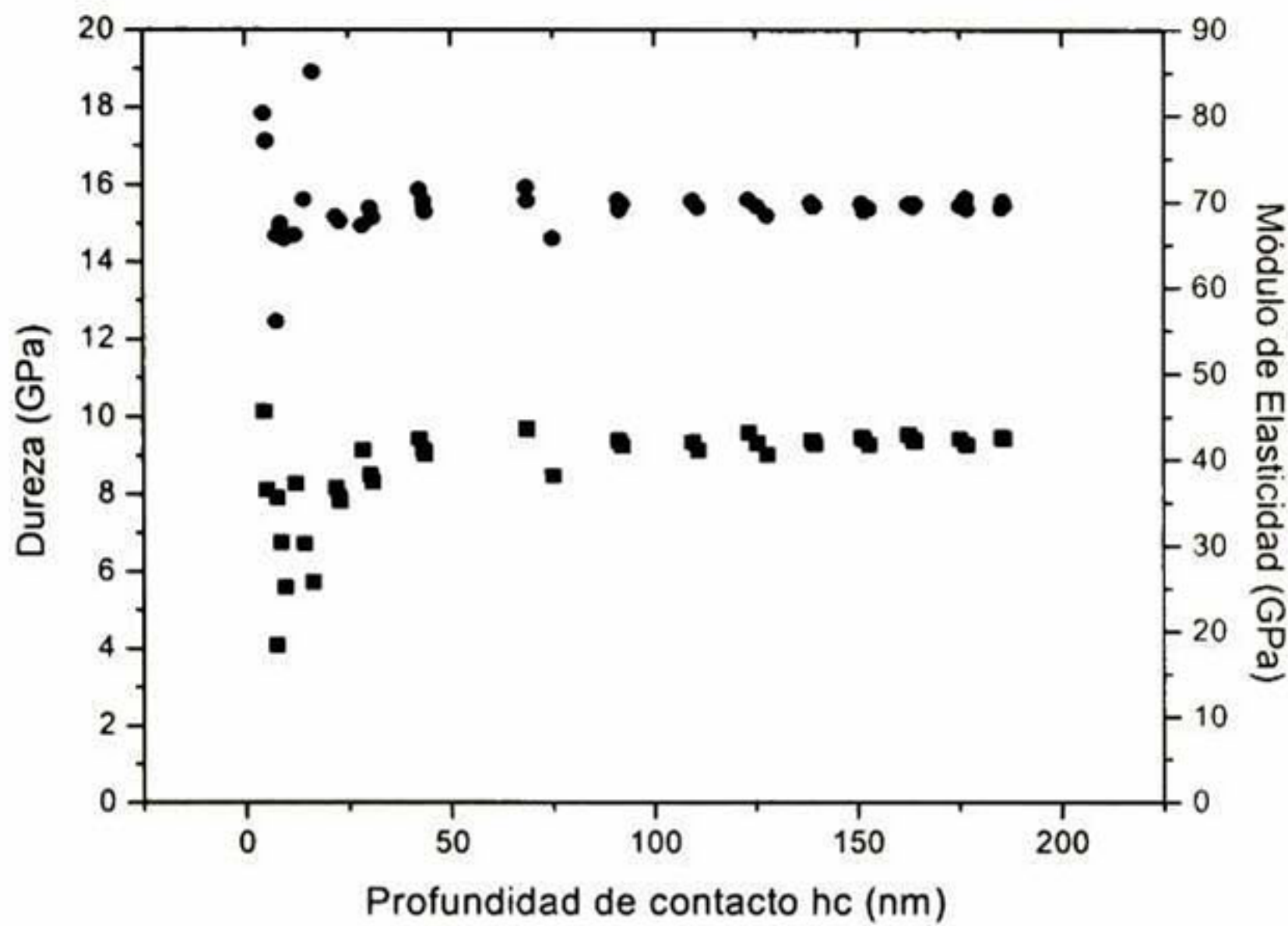
$$A = 21.086h_c^2 + 676.444h_c - 37709h_c^{1/2} + 362683h_c^{1/4} - 876788h_c^{1/8} + 552839h_c^{1/16}$$



**Figura 38. Función de área de la punta indentadora de diamante con geometría Berkovich utilizada en el sistema Hysitron Triboscope.**

Para demostrar que la función de área describe adecuadamente la geometría del indentador, se midió la dureza y el módulo de elasticidad de un estándar de cuarzo fundido ( $E=72$  GPa;

$\nu=0.17$   $H=9$  GPa), estos resultados se presentan en la Figura 39. Aquí se hace evidente que las mediciones son correctas ya que se obtuvieron valores de dureza y módulo de elasticidad correspondientes a los reportados para este material. De esta manera, la función de área calculada por esta calibración fué utilizada para determinar la dureza y módulo de elasticidad en los casos en los que se empleó el sistema Hysitron Triboscope.



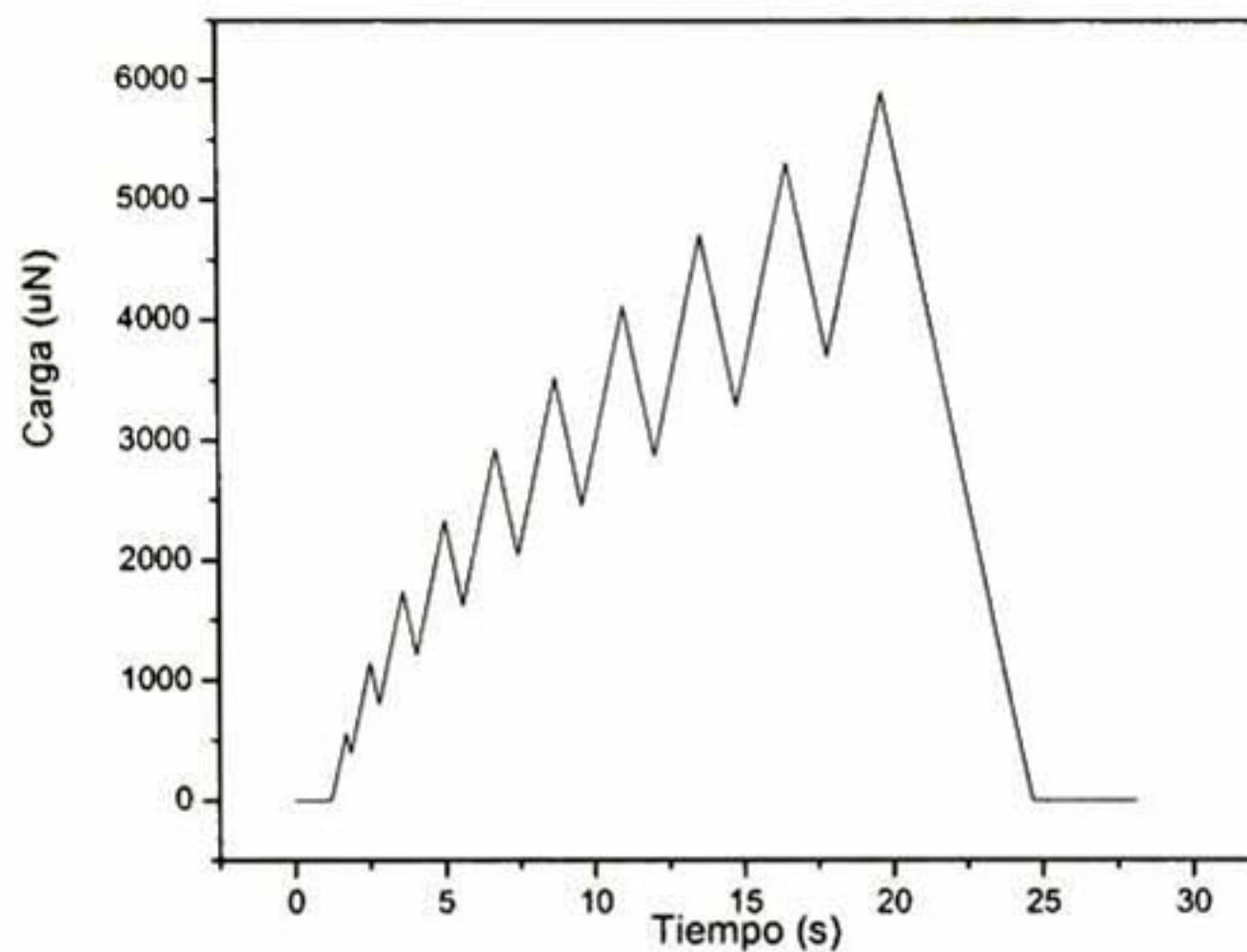
**Figura 39. Dureza y módulo de elasticidad de cuarzo fundido.**

### **5.3. Dureza y Modulo de Elasticidad de los Recubrimientos híbridos.**

Los recubrimientos, cuyo método de preparación se muestra en la sección 4.2.1. fueron sometidos a pruebas de nanoindentación para determinar su dureza y módulo de elasticidad. Los resultados obtenidos con los dos sistemas de nanoindentación utilizados en el presente trabajo se presentan a continuación.

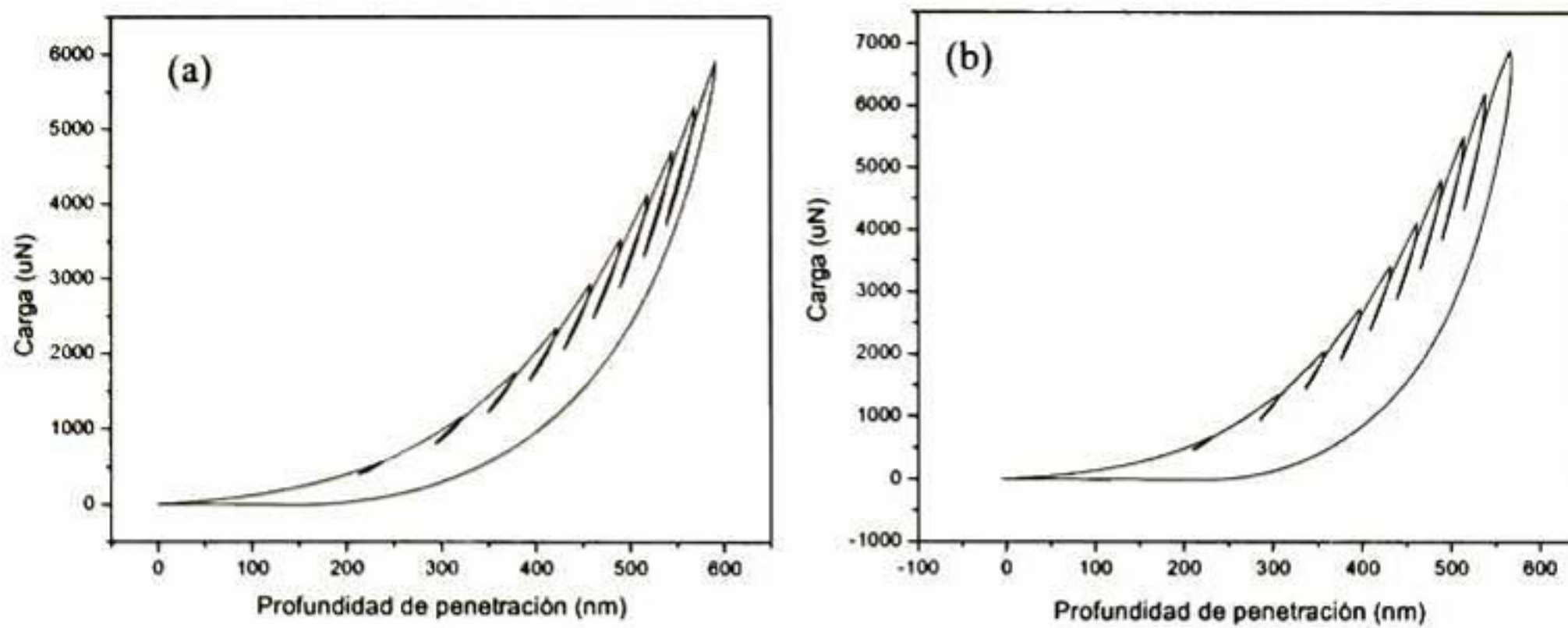
### 5.3.1. Sistema Hysitron Triboscope.

El sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope tiene la característica de aplicar la carga en diez pasos como se explicó en la sección 4.2.2.2.2., en la Figura 40 se presentan dichos pasos del ciclo de carga aplicado a la muestra preparada con relación molar de 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA. La carga aplicada en cada paso es determinada de acuerdo a la ecuación 29, la carga máxima aplicada es de 6,000  $\mu\text{N}$  y el tiempo de la prueba es de 25 s.



**Figura 40. Ciclo de carga aplicado a la muestra con relación molar 1.0:0.5:0.1 (TEOS:MPS:MMA) en el sistema Hysitron Triboscope.**

El sistema de nanoindentación tiene la capacidad de almacenar los datos de carga y profundidad de penetración durante la prueba. Estos datos son graficados para obtener la curva característica de carga contra profundidad de penetración de los cuales se presentan en la Figura 41 dos curvas representativas. De la curva de carga contra profundidad de penetración, en cada uno de los pasos, se extrajo el valor de la dureza y el módulo de elasticidad reducido, de acuerdo al modelo de Oliver y Parr [Oli92].



**Figura 41. Curva de carga contra profundidad de penetración de las muestras preparadas con relación molar de (a) 1.0:0.5:1.0 y (b) 1.0:0.5:2.0 de TEOS:MPS:MMA.**

Además de la dureza y el módulo de elasticidad, con este sistema de nanoindentación es posible determinar otras propiedades mecánicas de los materiales. En la Tabla 3 se muestran de forma representativa los resultados que se obtienen del sistema Hysitron para la muestra preparada con relación molar de 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA. La carga máxima aplicada se refiere a la que se ha aplicado en cada uno de los experimentos, es decir, en el primero la carga fue de 468.3  $\mu\text{N}$  dividida en 10 pasos de acuerdo con la ecuación 29. en este caso se realizaron 6 pruebas en las que se aumentó la carga máxima aplicada en 500  $\mu\text{N}$  aproximadamente. Uno de los datos básicos para el cálculo de la dureza es la profundidad de penetración de contacto  $h_c$  a partir del cuál se calcula el área de contacto  $A$ . La rigidez  $S$  es otro parámetro necesario para el cálculo del módulo de elasticidad reducido. Finalmente se presentan el módulo de elasticidad reducido  $E_r$  y la dureza  $H$  para esta muestra.

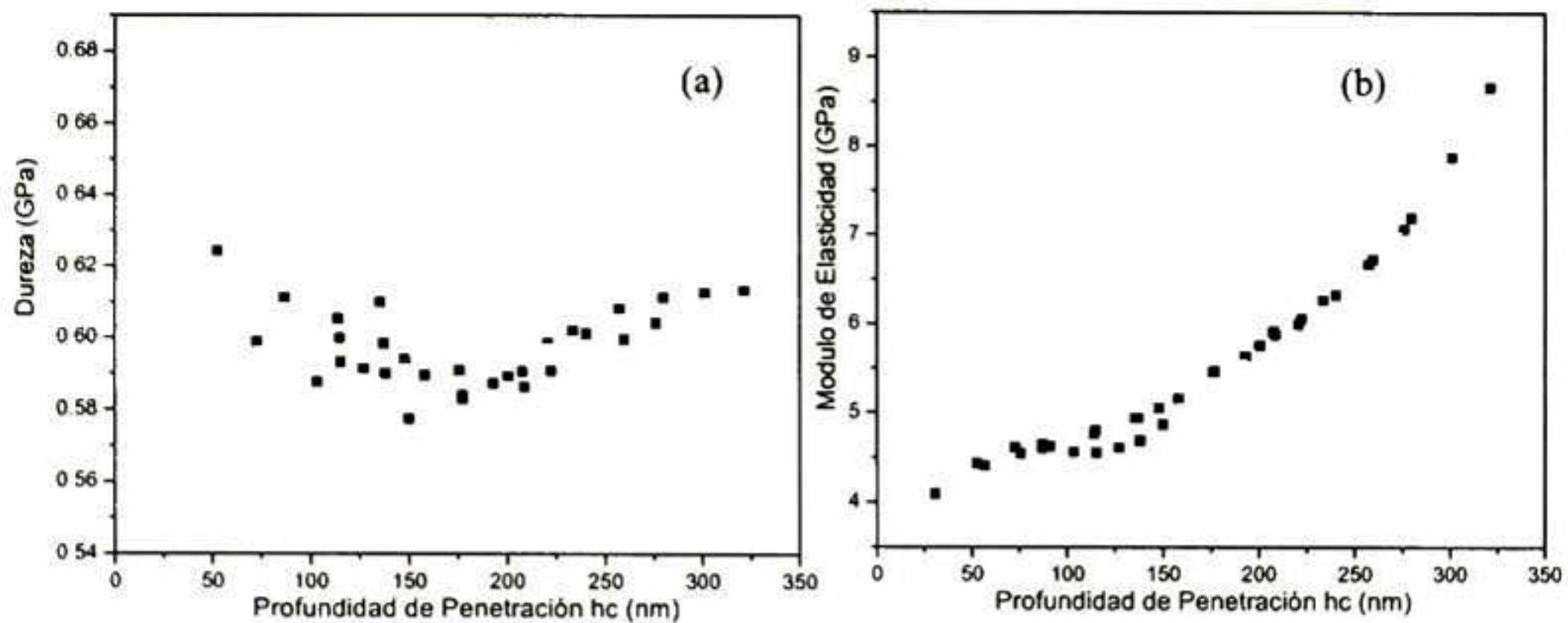
Tabla 3. Resultados obtenidos del sistema de nanoindentación Hysitron.

Carga máxima aplicada $\mu\text{N}$	$h_c$	$A$ ( $\text{nm}^2$ )	$S$ ( $\mu\text{N}/\text{nm}$ )	$E_r$ (GPa)	$H$ (GPa)
468.3	153.3	750 185.0	4.6	4.7	0.6
955.5	226.6	1 499 348.8	8.4	6.1	0.6
1 444.7	275.4	2 135 946.3	11.9	7.2	0.7
1 937.8	313.7	2 713 166.0	15.4	8.3	0.7
2 430.4	347.6	3 278 042.9	18.8	9.2	0.7
5 897.2	501.3	6 489 896.6	42.5	14.8	0.9

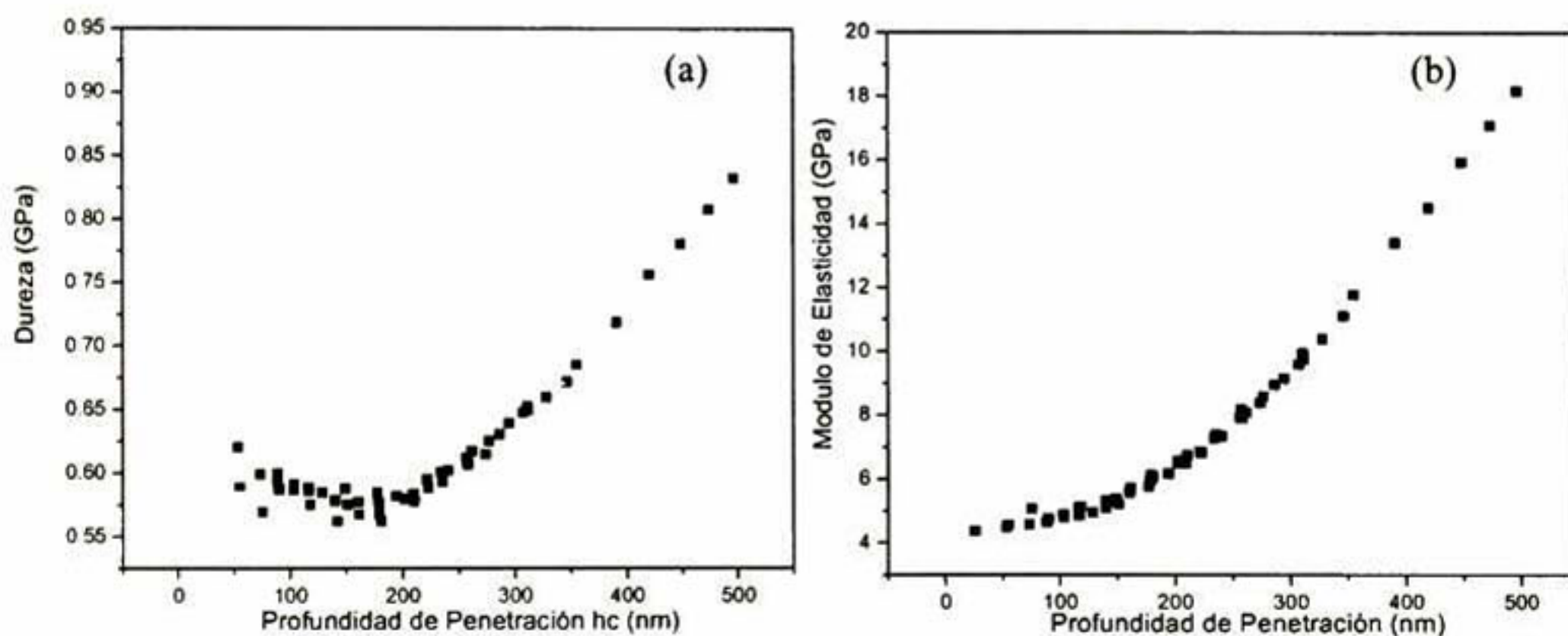
Los resultados para la dureza y módulo de elasticidad obtenidos por nanoindentación realizados con el sistema Hysitron se muestran en las Figura 42 a 43. En estas figuras se presentan dos gráficas, representativas a cada combinación de TEOS-MMA en donde se observa la variación de la dureza y el módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) en función de la profundidad de penetración.

Los resultados de dureza, obtenidos a profundidades de penetración máximos de 500 nm de acuerdo al rango de carga que se utilizó (500-7000  $\mu\text{N}$ ) presentan una tendencia a la disminución de la dureza hasta alcanzar un mínimo para volver a ascender a valores aún mayores que los que se observan en la superficie. Este comportamiento lo interpretamos como un sistema compuesto de tres capas de materiales. Aparentemente la película del material híbrido define una capa superficial más dura cuya interfase descansa sobre una capa de material más suave. El efecto de incremento de la dureza conforme incrementa la profundidad de penetración es debido al efecto de la deformación plástica del sustrato duro, en este caso el vidrio, el cual es sabido que tiene efectos a valores de profundidades de penetración que rebasan el 10 % del espesor total de la película [Tuc00, Hur04].

Como primera conclusión del análisis de estos resultados queda de manifiesto que los recubrimientos híbridos de matriz de PMMA reforzado con sílice mostraron una dureza superior a la reportada para este polímero sin reforzar. En el caso de películas delgadas se ha reportado una dureza de 0.062 GPa [Süs04], mientras que en hojas de PMMA se determinó una dureza de 0.3 GPa [Bri98].

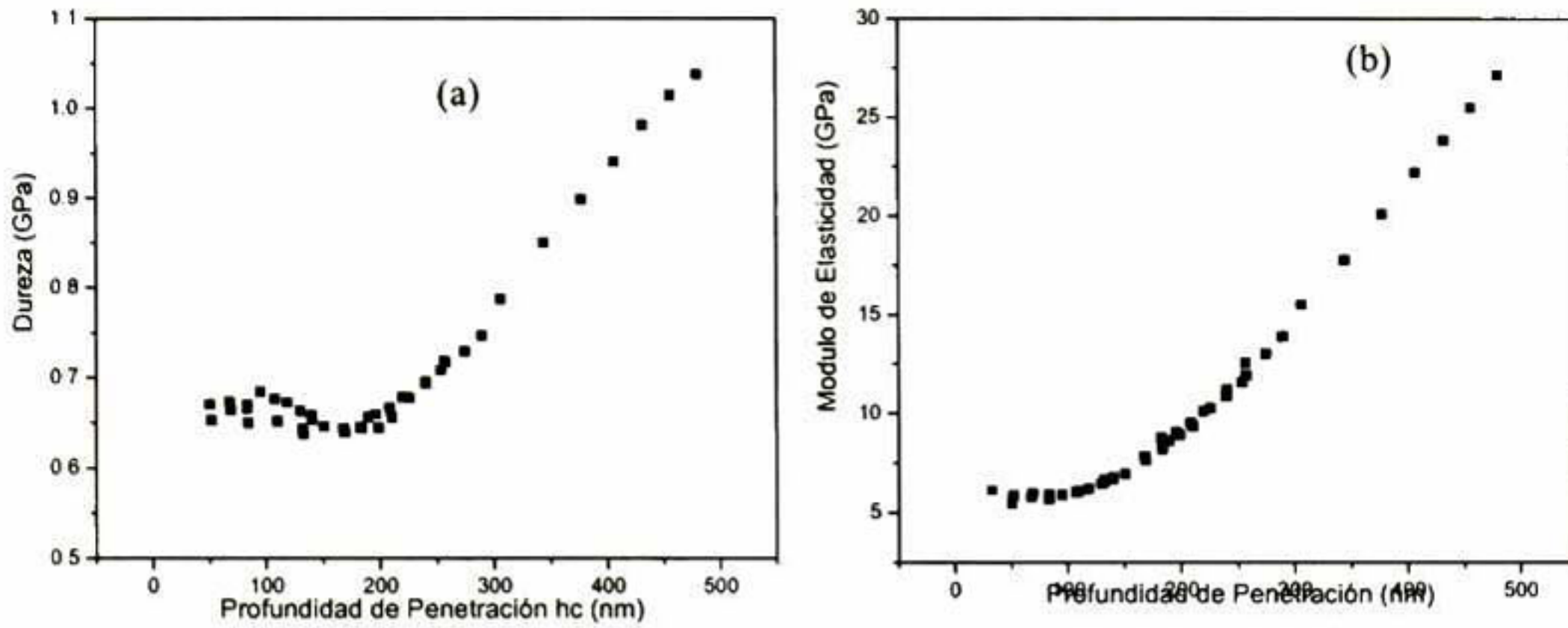


**Figura 42.** Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.5 TEOS:MPS:MMA) obtenidos con el sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope.



**Figura 43.** Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA)





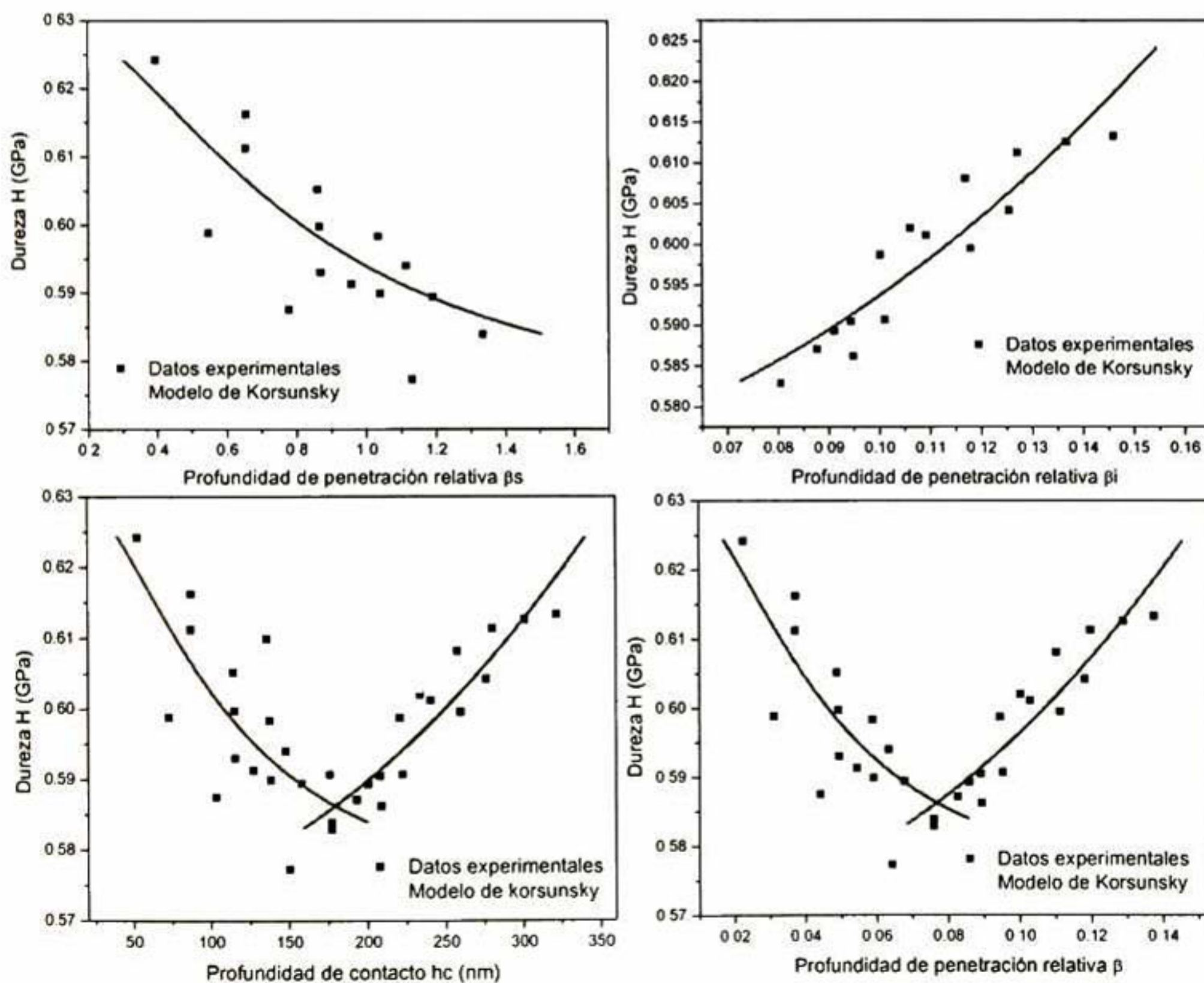
**Figura 44. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:2.0 TEOS:MPS)**

Para la deconvolución de la contribución de la dureza de un sustrato a la dureza de una película en un sistema de dos capas se ha utilizado exitosamente el modelo del trabajo efectivo de indentación presentado por Korsunsky en 1998 [Kor98, Hur04]. Este modelo (ecuación 26) se utilizó para analizar el comportamiento del sistema que nos ocupa, con la previa consideración del recubrimiento como dos sistemas, en el primero un recubrimiento duro (externo) se encuentra sobre un material suave (medio) y el segundo en el que un recubrimiento suave se encuentra sobre un sustrato duro. Los modelos aplicados, empleando el software Sigma Plot 9 [Alt04], en cada uno de estos casos son los siguientes:

$$H_1 = H_m + \frac{H_e - H_m}{1 + k_1(\beta_1)^2} \qquad H_2 = H_g + \frac{H_m - H_g}{1 + k_2(\beta_2)^2}$$

donde  $H_1$  y  $H_2$  son la dureza aparente del material del sistema compuesto externo (1) y del interno (2),  $H_m$ ,  $H_e$  y  $H_g$  son la dureza intrínseca de la capa intermedia, de la capa superficial y del vidrio respectivamente,  $k_1$  y  $k_2$  son parámetros relacionados con la respuesta del material compuesto al modo de indentación. Por último  $\beta_1 = h_c/t_1$  y  $\beta_2 = h_c/t_2$  son la profundidad de penetración relativa del sistema 1 y del sistema 2 respectivamente. Siendo  $t_1$  y  $t_2$  los espesores de las diferentes capas de las películas a analizar.

El mayor inconveniente para la aplicación del modelo considerando dos sistemas película-sustrato es el desconocimiento del valor del espesor de esas películas. En este caso la aplicación del modelo implica tres variables desconocidas que son la dureza de la película, el espesor y por lo tanto el valor de  $\beta$ , así como del parámetro  $k$ . Para resolver este problema se considera el valor de la dureza del vidrio  $H_g$ , la cual fue previamente medida con el mismo sistema de nanoindentación [Hur04] y se realizó primero la adecuación para el sistema 2 (parte intermedia de la película-sustrato de vidrio). Una vez conocida la dureza de la parte intermedia de la película  $H_m$  fué posible hacer la adecuación para el sistema 1 (partes superior intermedia de la película). La adecuación al modelo de Korsunsky para los recubrimientos fabricados con relaciones molares de 1.0:0.5:0.5, 1.0:0.5:1.0 y 1.0:0.5:2.0 (TEOS:MPS:PMMA) se presentan en la Figura 45, Figura 46 y Figura 47 respectivamente.



**Figura 45. Adecuación de la dureza al modelo de Korsunsky, (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) dureza contra profundidad de penetración del todo el material compuesto y (d) dureza contra  $\beta$  de todo el material compuesto (relación molar 1.0:0.5:0.5 TEOS:MPS:MMA).**

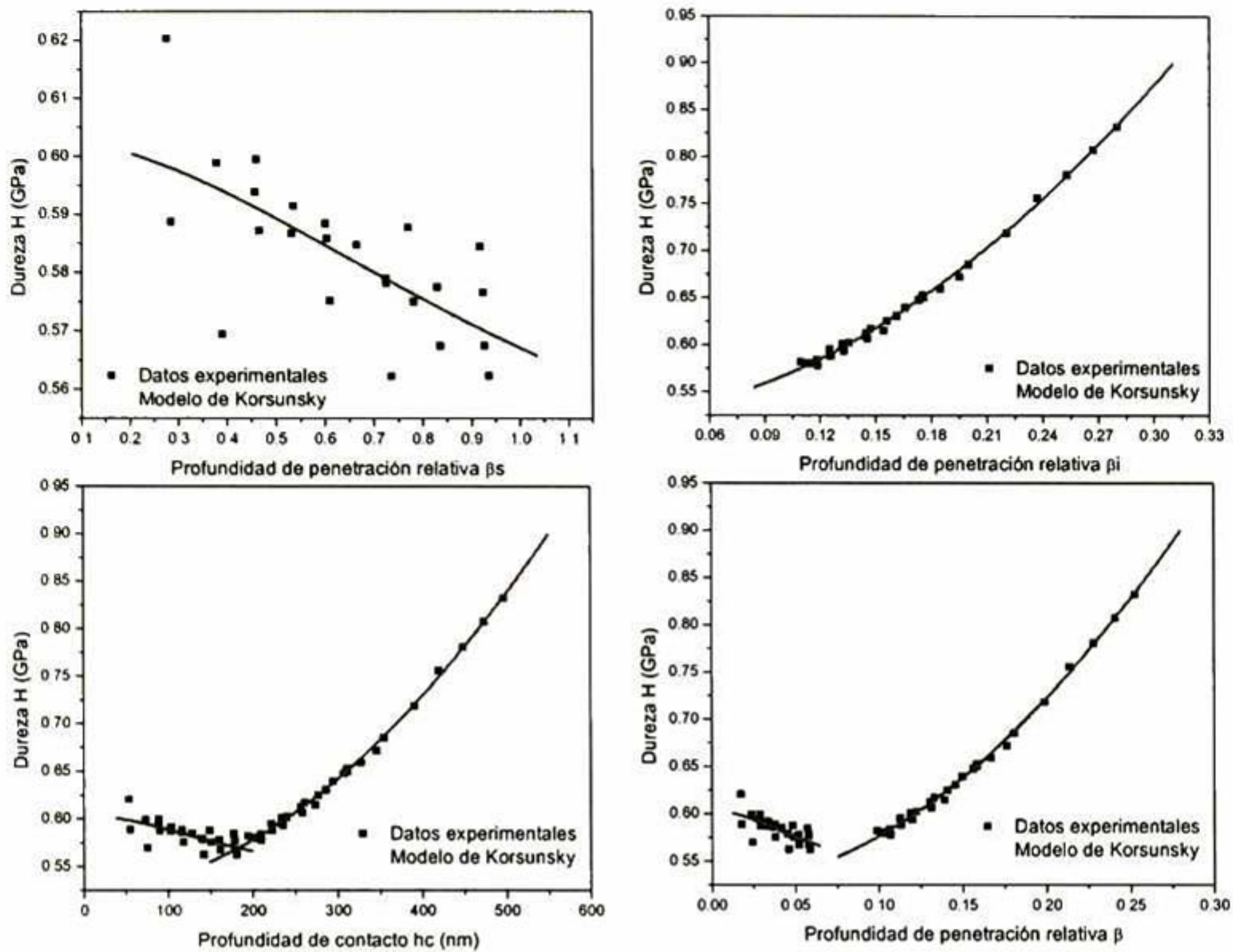
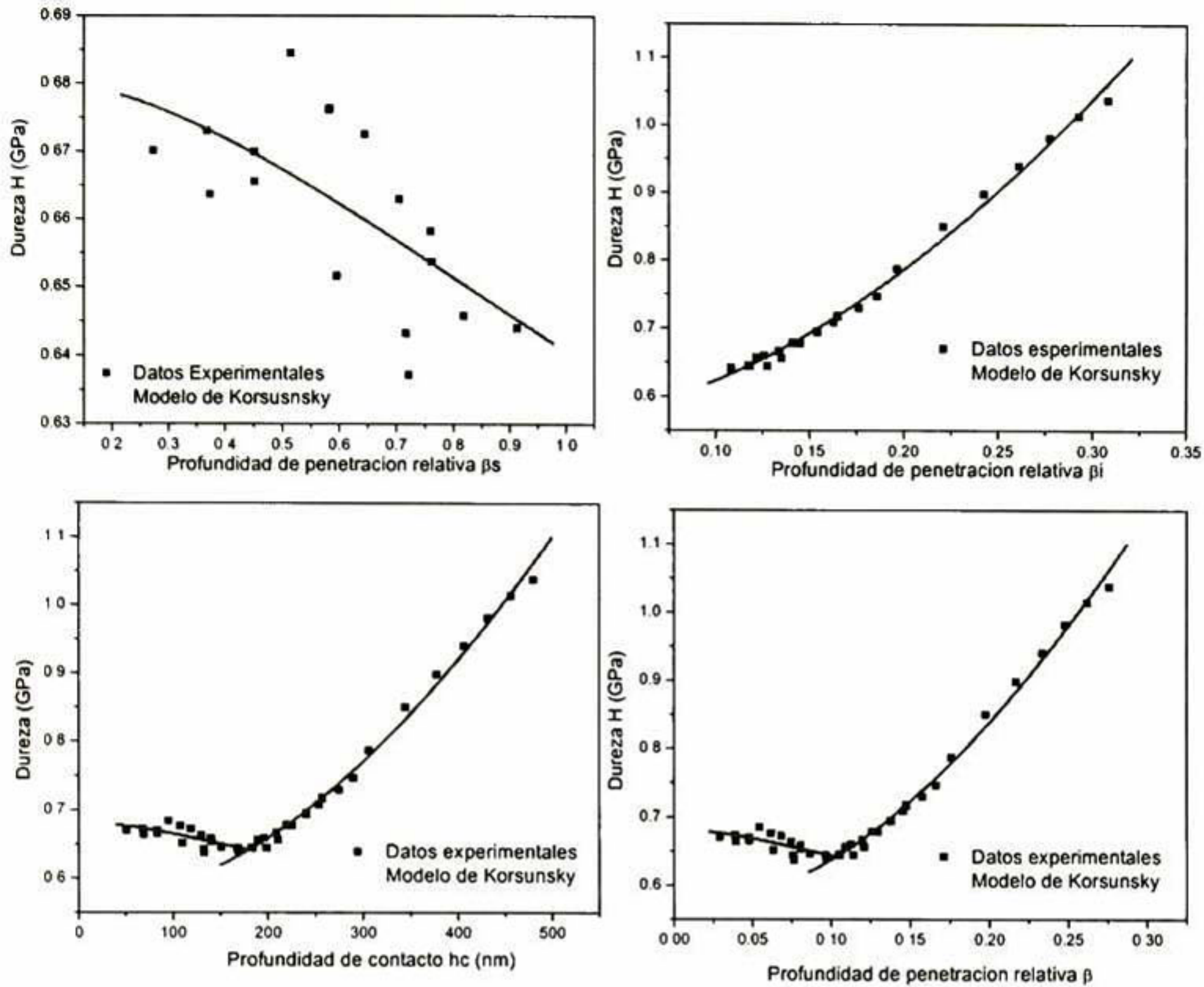


Figura 46. Adecuación de la dureza al modelo de Korsunsky, (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) dureza contra profundidad de penetración de todo el material compuesto y (d) dureza contra  $\beta$  de todo el material compuesto (relación molar 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA)



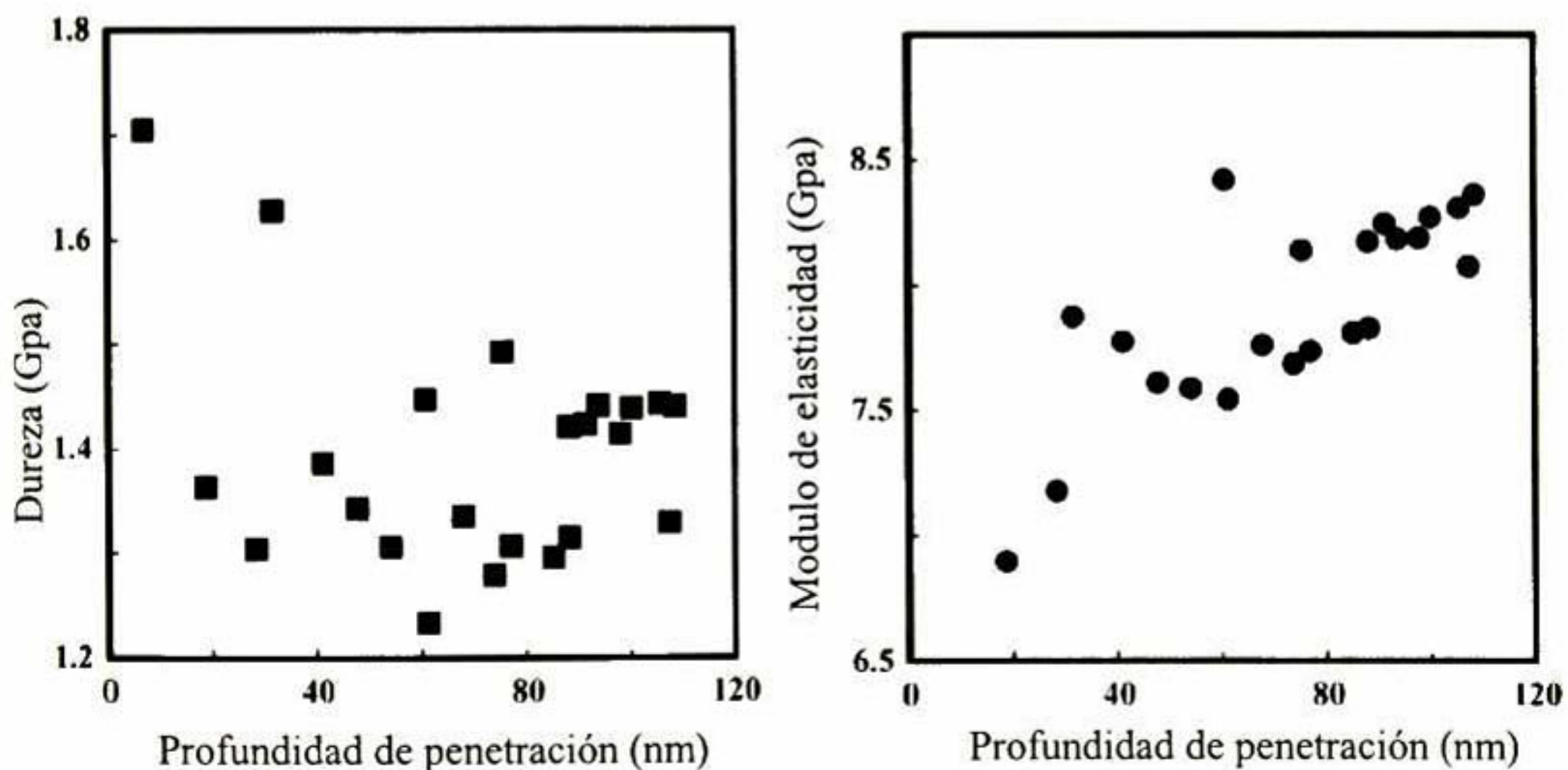
**Figura 47. Adecuación de la dureza al modelo de Korsunsky, (a) sistema 1, (b) sistema 2, (c) dureza contra profundidad de penetración del todo el material compuesto y (d) dureza contra  $\beta$  de todo el material compuesto (relación molar 1.0:0.5:2.0 TEOS:MPS:MMA)**

En la Tabla 4 se presenta el resumen de los parámetros del modelo de Korsunsky encontrados para cada uno de los sistemas de dos películas.

**Tabla 4. Parámetros encontrados con la adecuación al modelo.**

TEOS:MPS:PMMA	$H_e$ (GPa)	$H_m$ (GPa)	$k_1$	$k_2$	$t_1$ (nm)	$t_2$ (nm)
1.0:0.5:0.5	0.633	0.571	1.717	0.362	132.74	2199.47
1.0:0.5:1.0	0.603	0.525	0.859	0.668	193.29	1772.08
1.0:0.5:2.0	0.681	0.567	0.549	0.924	184.16	1557.26

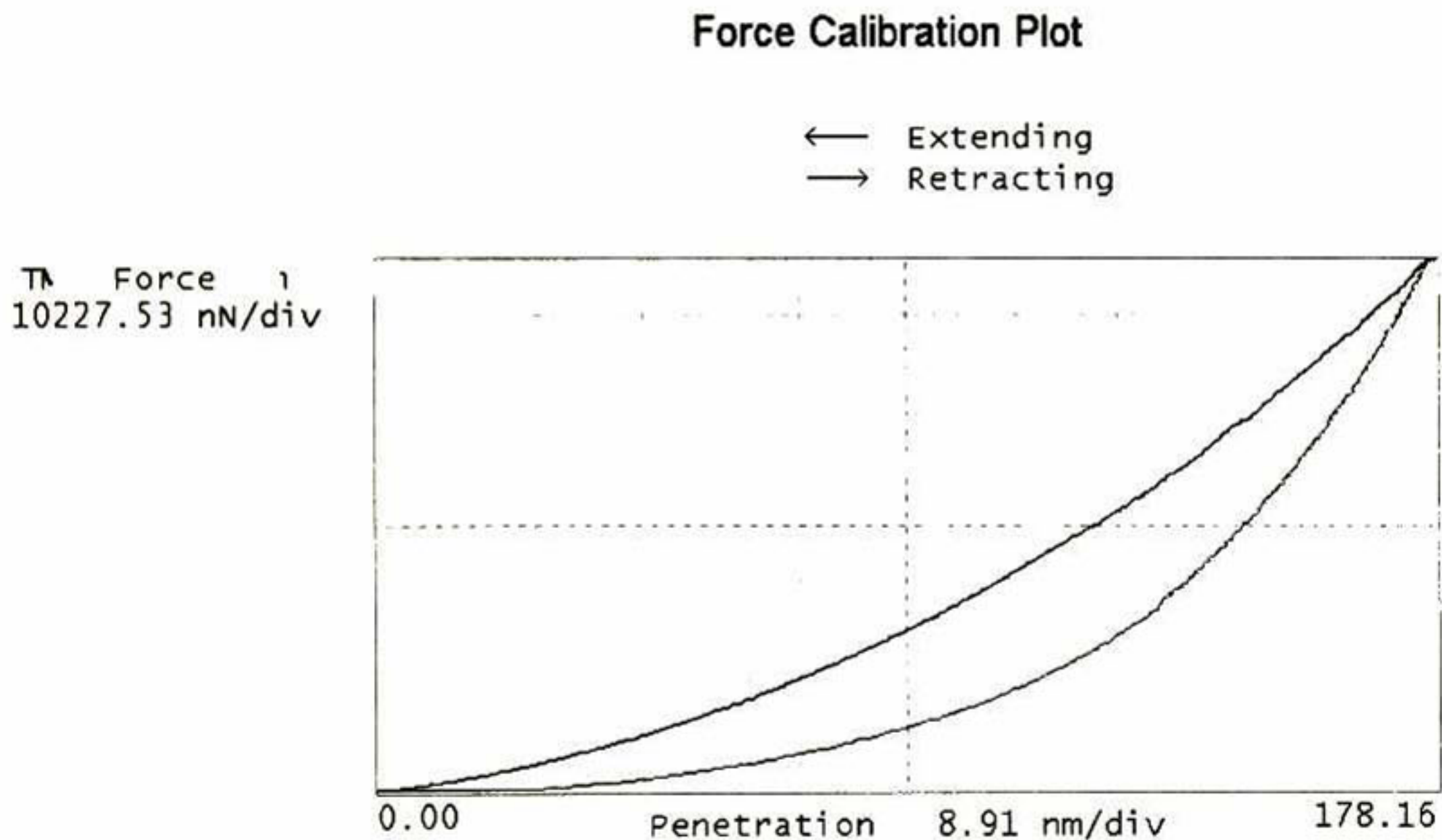
La obtención de los valores de espesor de las películas por medio de la extrapolación de la tendencia del modelo del trabajo efectivo de indentación representa un resultado importante. Los valores así encontrados son consistentes con los resultados de espesor de las mismas muestras que se reportarán en un trabajo de tesis doctoral [Alm04] que se desarrolla en paralelo con el presente, medidos con técnicas ópticas y de perfilometría. Los resultados confirman claramente que el recubrimiento presenta una capa superficial que muestra un mayor reforzamiento y por debajo de esta existe otra capa con un reforzamiento menor, que sin embargo tiene un valor de dureza mayor que el reportado para PMMA sin reforzamiento (~0.2 GPa). En análisis de propiedades mecánicas por nanoindentación con el sistema NHT comercializado por CSEM (Suiza) realizado a materiales similares se han reportado comportamientos diferentes [Mam02]. En la Figura 48 se presenta la dureza y el módulo de elasticidad de una muestra de vidrio ortosilicato preparada por medio de la técnica de sol gel con TEOS como precursor. En estos resultados se observa que la dureza presenta una gran dispersión en los resultados con una tendencia a permanecer constante en valores cercanos a 1.4 GPa desde 0 hasta 120 nm de profundidad. La dureza es mayor que la de los recubrimientos estudiados en el presente trabajo debido a que en ese caso los recubrimientos únicamente contenían TEOS, es decir este compuesto únicamente de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 48. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad (b) contra profundidad de penetración de una muestra de vidrio organosilicato (TEOS).**

### 5.3.2. Sistema Nanoscope IV Dimension 3100.

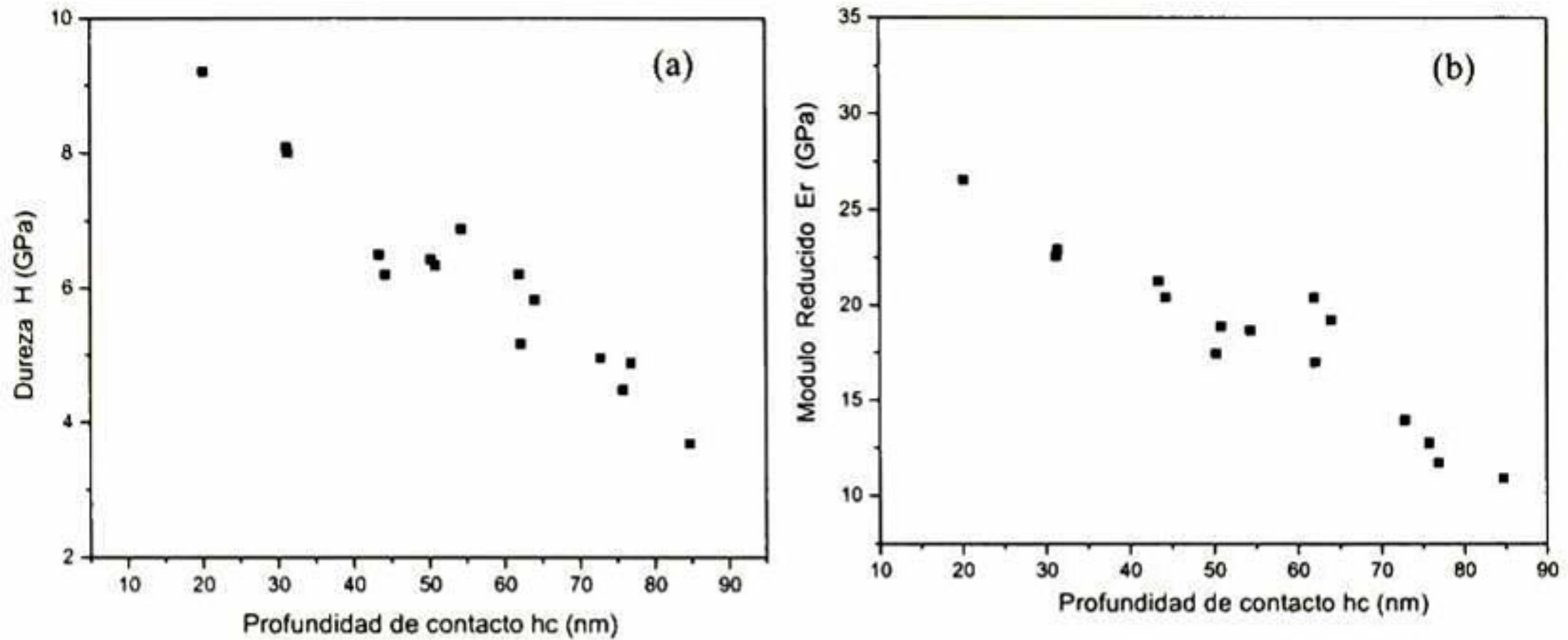
En el sistema Nanoscope IV Dimension 3100, a diferencia del Hysitron Triboscope, la carga es aplicada en pruebas individuales. En este caso se aplicaron 8 cargas desde alrededor de  $12 \mu\text{N}$  a  $100 \mu\text{N}$  con incrementos de  $12 \mu\text{N}$ . En la Figura 49 se presenta a modo de ejemplo la curva de carga contra profundidad de penetración de la muestra preparada con relación molar de 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA. De esta, la dureza y el módulo de elasticidad reducido fueron calculados de acuerdo al modelo de Oliver y Pharr [Oli92]. Los resultados de la dureza y el módulo de elasticidad reducido para todos los recubrimientos probados en este sistema se presentan de la Figura 50 a la Figura 56.



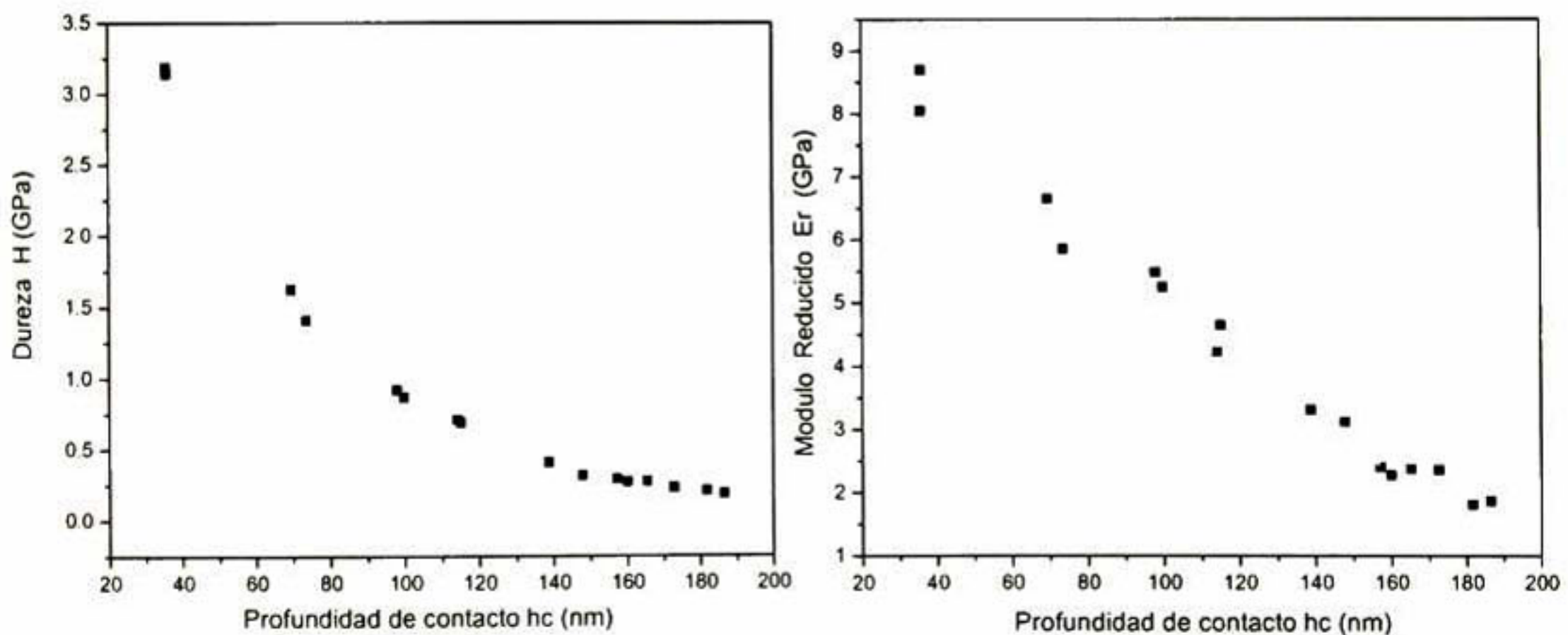
**Figura 49. Curva de carga contra profundidad de penetración de la muestra con relación molar de 1.0:0.5:1.0 (TEOS:MPS:MMA) obtenida en el sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100.**

En las gráficas correspondientes a la dureza puede observarse que en todos los casos a mayor profundidad de penetración este parámetro va disminuyendo, lo cual comprueba el comportamiento detectado con el sistema Hysitron Triboscope, que indica que el recubrimiento se encuentra mayormente reforzado en la superficie. En la Figura 51 (a) se aprecia que a profundidades de penetración mayores a  $160 \text{ nm}$  la dureza adquiere valores

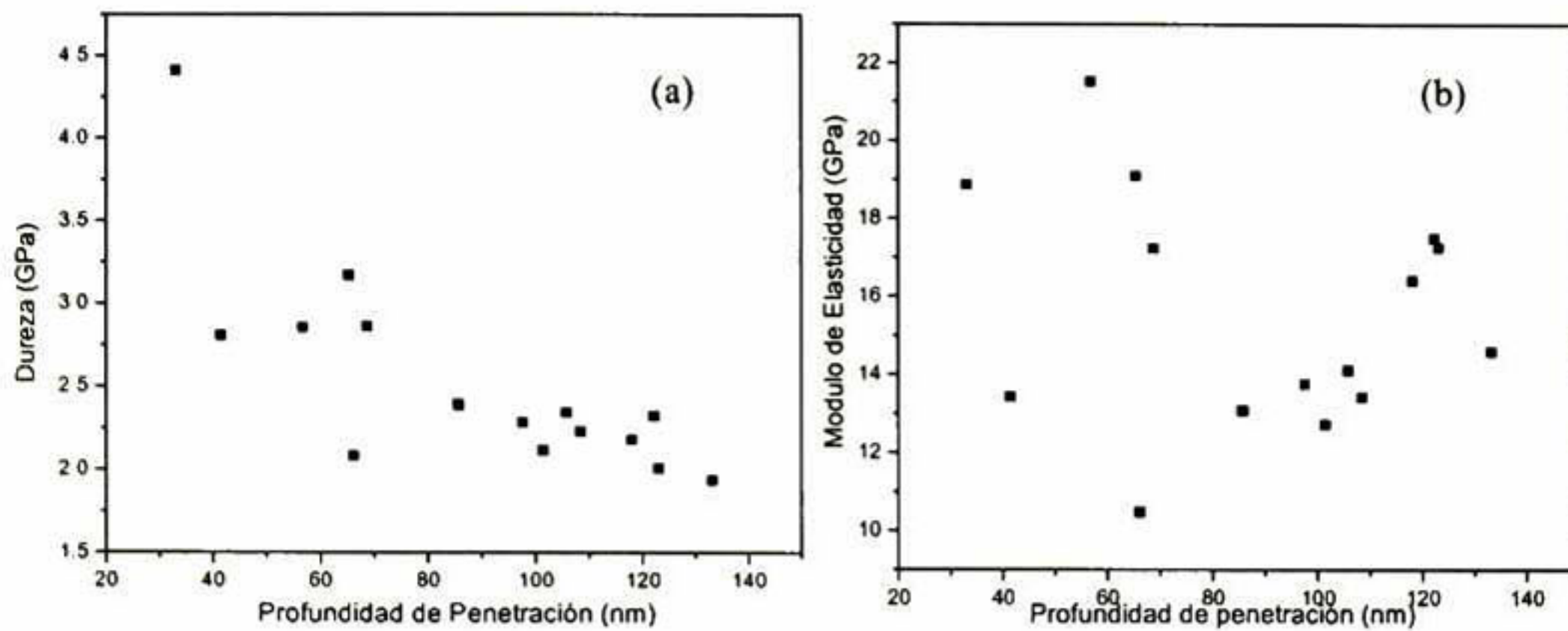
constantes de aproximadamente 0.2 GPa. En algunos casos como los de la Figura 53 (a) y la Figura 54 (a), se alcanzan profundidades de penetración mayores por lo que la dureza empieza a aumentar entre 160 nm y 180 nm., indicando entonces el efecto del sustrato.



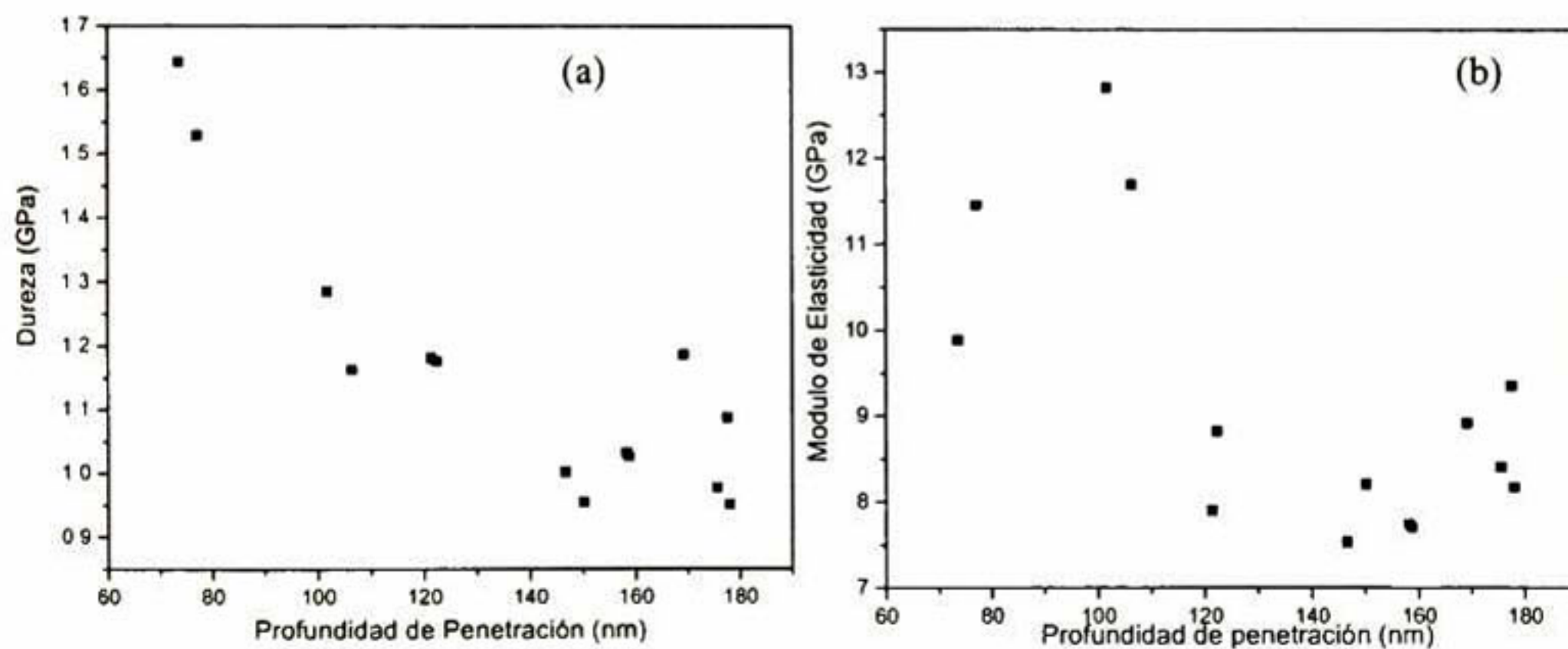
**Figura 50. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice con acoplante (relación molar 1.0:0.5 TEOS:MPS)**



**Figura 51. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.25 TEOS:MPS:MMA)**



**Figura 52.** Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.5 TEOS:MPS:MMA)



**Figura 53.** Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:0.75 TEOS:MPS:MMA)



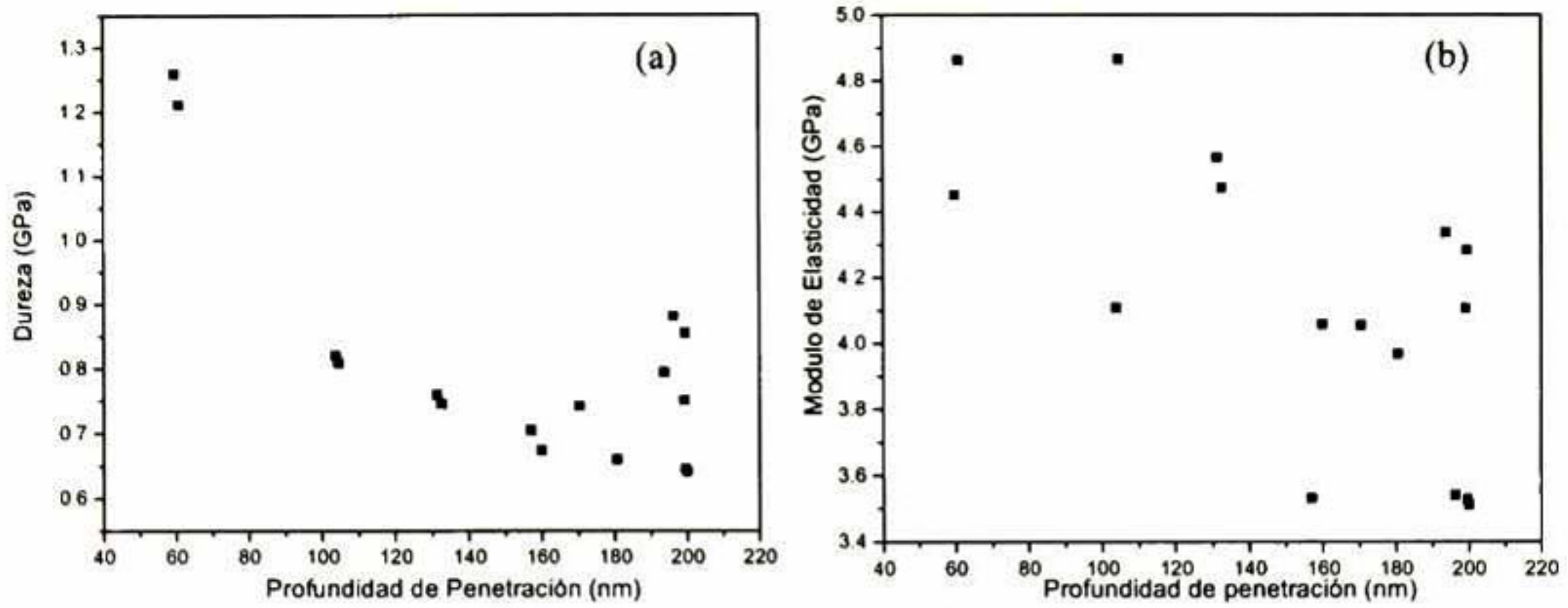


Figura 54. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA)

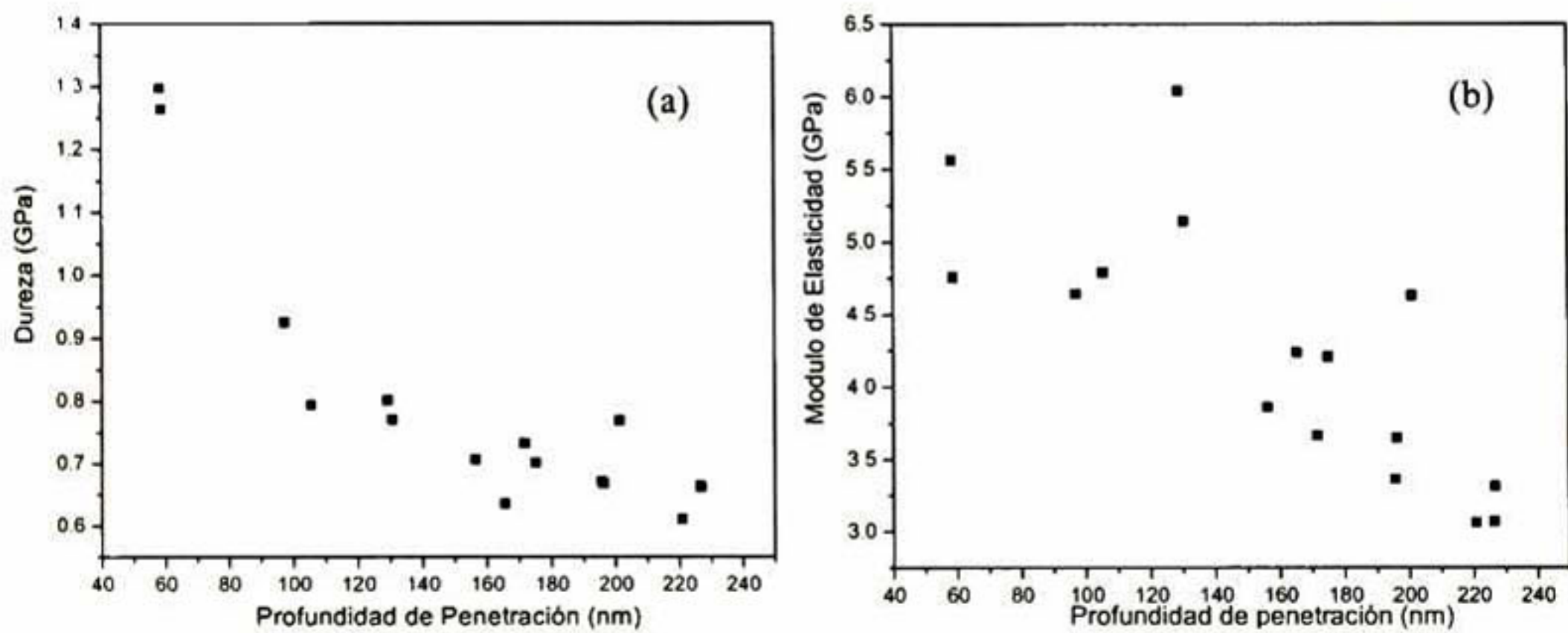
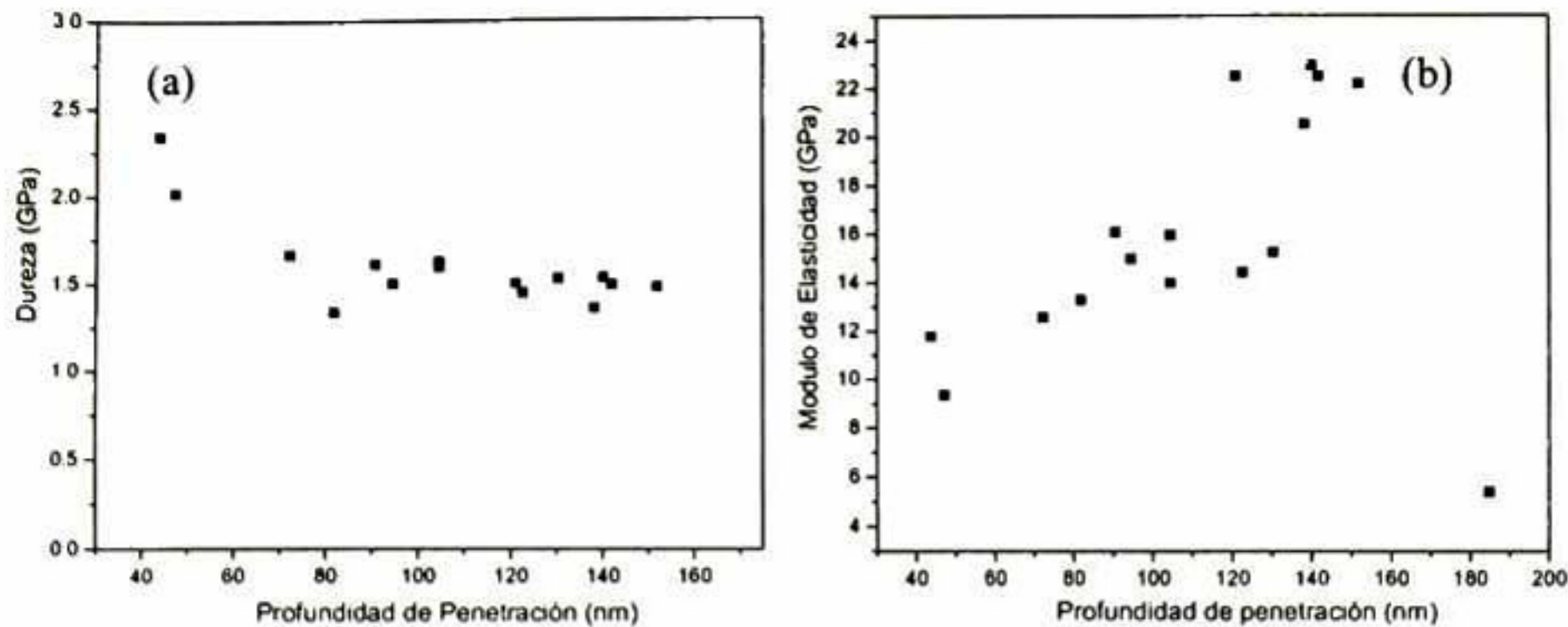


Figura 55. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:1.5 TEOS:MPS:MMA)

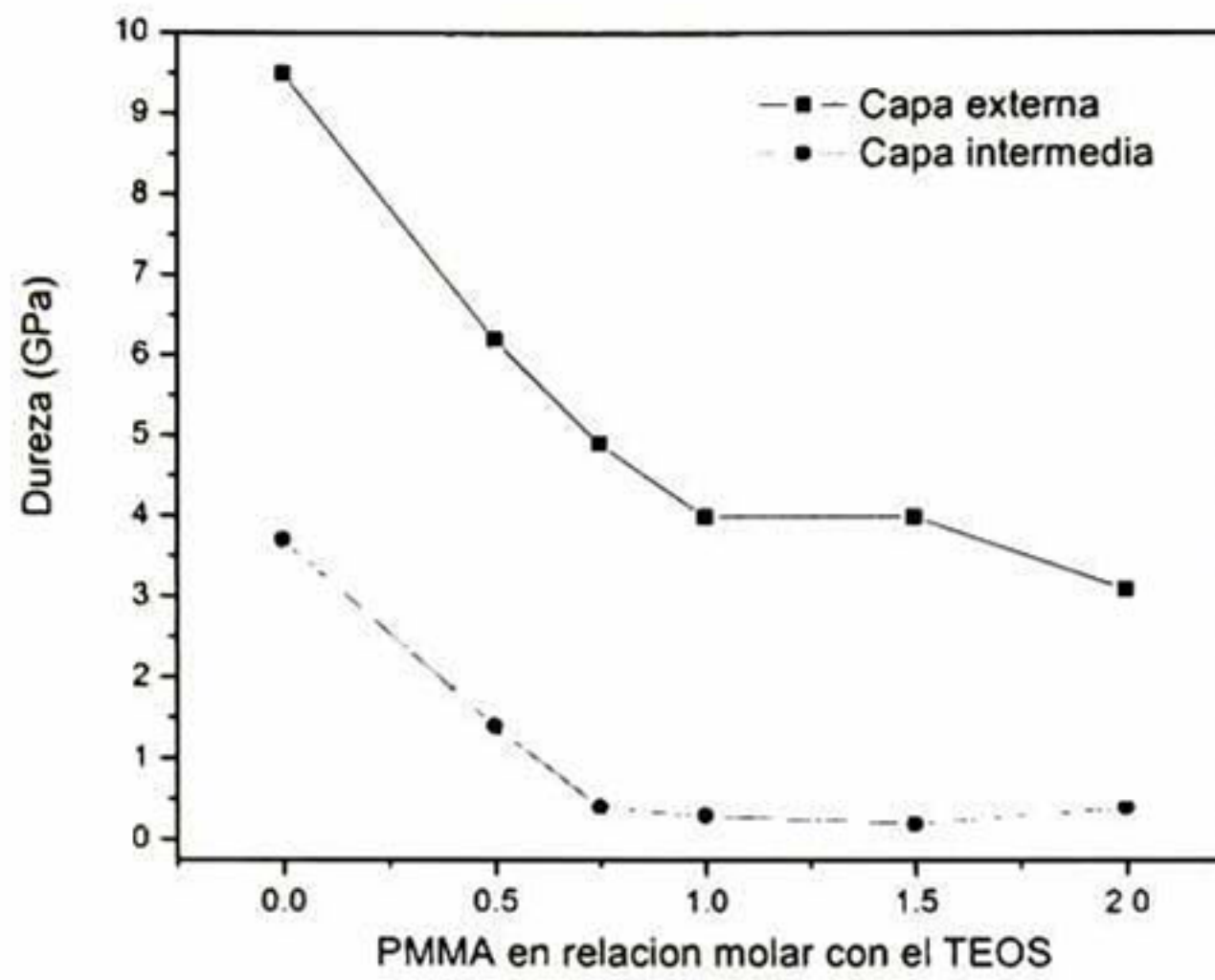


**Figura 56. Grafico de dureza (a) y modulo de elasticidad reducido (b) contra profundidad de penetración del recubrimiento compuesto de sílice, acoplante y PMMA (relación molar 1.0:0.5:2.0 TEOS:MPS:PMMA)**

En el caso del modulo de elasticidad reducido se observa en la Figura 50 (b) y la Figura 51 (b) que la tendencia es que el modulo de elasticidad se decrezca conforme se incrementa la profundidad de penetración. Este comportamiento es diferente al encontrado con el sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope debido a que de la misma forma que la dureza en el sistema Nanoscope se está detectando únicamente el efecto de la película. En el caso de las muestras con mayor cantidad de PMMA (resultados de la Figura 52 (b) a la Figura 56 (b)) se aprecia que existe una gran dispersión de los datos, por lo que no se puede distinguir una tendencia clara. Este comportamiento esta relacionado con la escala de medición del sistema de nanoindentación así como con el grado de homogeneidad de las muestras. El tamaño de la punta del sistema Nanoscope IV Dimensión 3100 y el rango de cargas aplicado durante la prueba son tan pequeños que en cada medición es posible captar el efecto de una sección de la muestra con un empaquetamiento mayor de las partículas de sílice ó incluso de las partes del material en las que la mayor parte de material es PMMA.

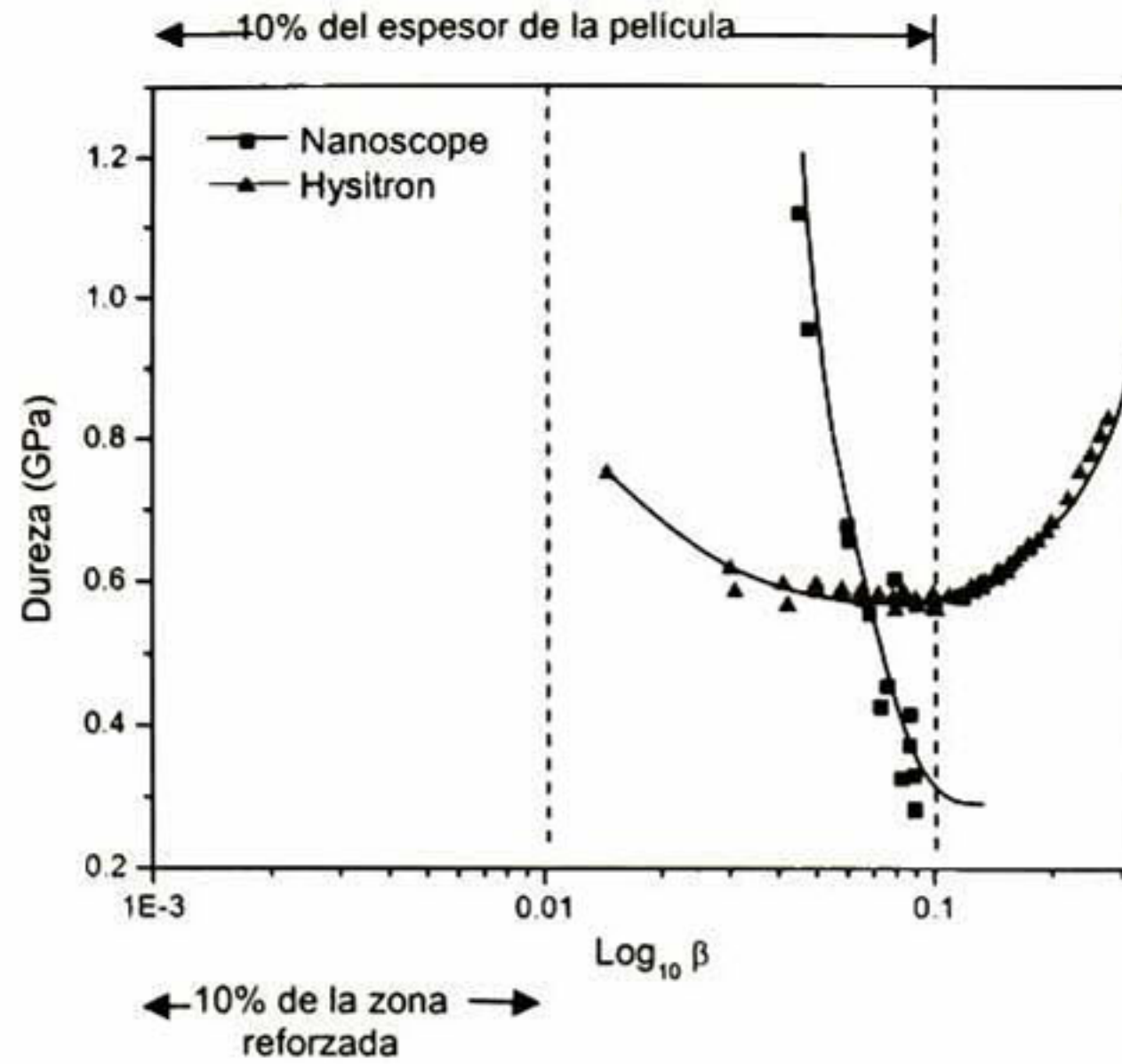
De manera similar que para el sistema de nanoindentación Hysitron Triboscope, se utilizó el modelo del trabajo efectivo de indentación [Kor98] para analizar los datos experimentales. En este caso se empleó el software Math Cad, debido a que los resultados experimentales en el sistema Nanoscope corresponden a la sección superficial del recubrimiento se desconocían todos los parámetros excepto la dureza medida del sistema película-sustrato. A partir de este

análisis se determinó la dureza tanto de la capa externa como de la intermedia de la película del híbrido. En la Figura 58 se presenta la dureza en función de la cantidad molar de PMMA, donde se observa un comportamiento en el que la dureza disminuye conforme la cantidad de PMMA se incrementa. Esto es de esperarse ya que el PMMA tiene una dureza mucho menor que el  $\text{SiO}_2$



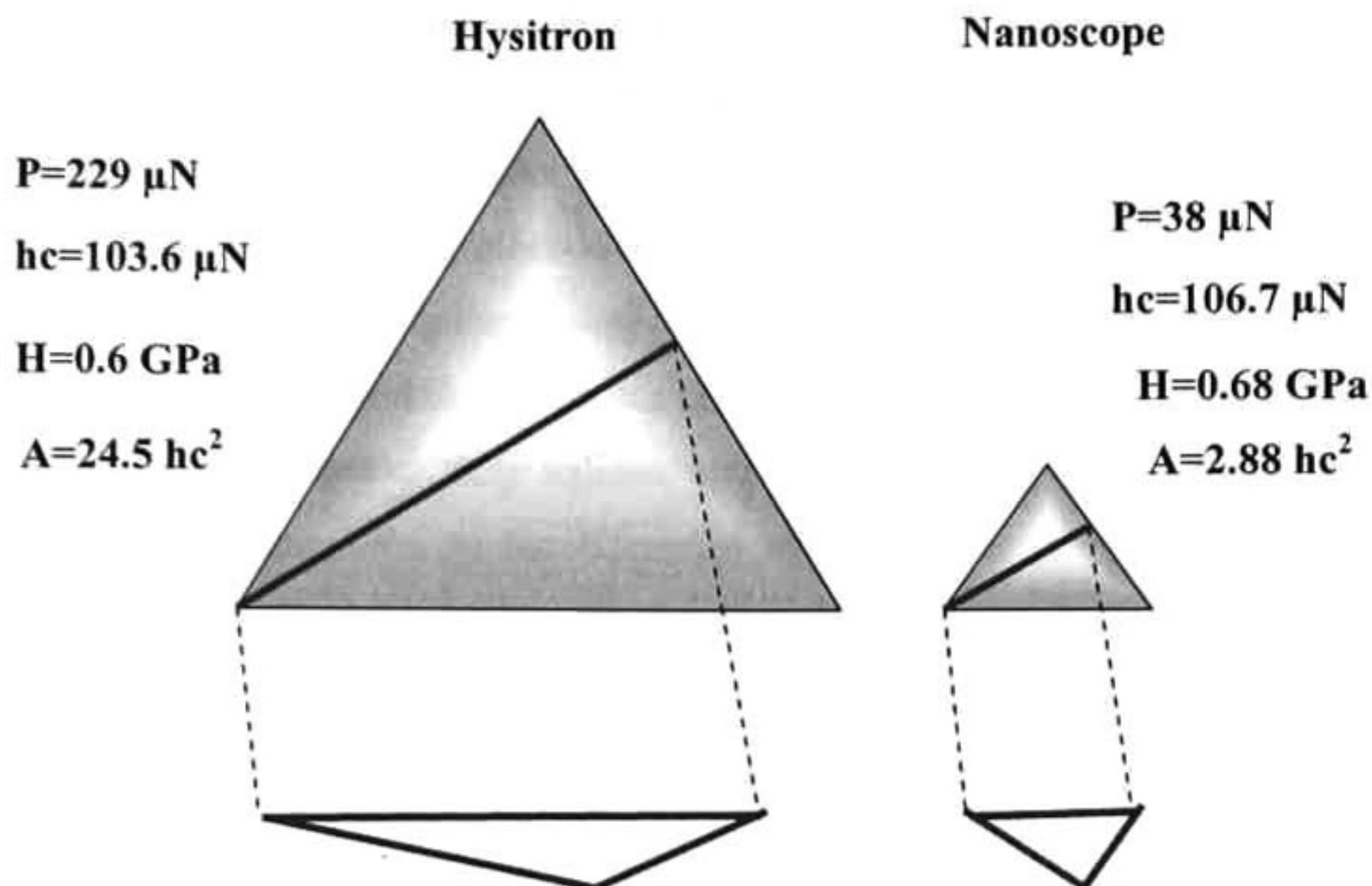
**Figura 57. Dureza de la capa superficial e intermedia en función de la concentración de PMMA.**

La diferencia en los valores medidos por ambos sistemas de indentación se puede ilustrar claramente al comparar los resultados que se presentan en la Figura 58 que corresponden a la dureza del recubrimiento preparado con la relación molar de 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA medida con los dos sistemas de nanoindentación.



**Figura 58. Dureza del recubrimiento preparado con la relación molar de 1.0:0.5:1.0 TEOS:MPS:MMA medida con los dos sistemas de nanoindentación.**

En esta gráfica se comparan los resultados de ambos sistemas, que aunque están en el mismo orden de magnitud su comportamiento no es el mismo. Con el sistema Nanoscope es posible detectar el efecto de la parte externa (que tiene un mayor reforzamiento, dureza  $\sim 4\text{GPa}$ ) del recubrimiento con mayor precisión. Es por esto que la dureza con  $\beta$  de cerca de 0.02 es de casi el doble que para el sistema Hysitron y en valores de  $\beta$  mayores a 0.06 la dureza se ve disminuida a menos de la mitad que la encontrada para el sistema Hysitron. La razón tiene que ver con la punta empleada en las pruebas del sistema Nanoscope la cual no es igual a la utilizada en el Hysitron que tiene geometría Berkovich como se analizará más adelante.

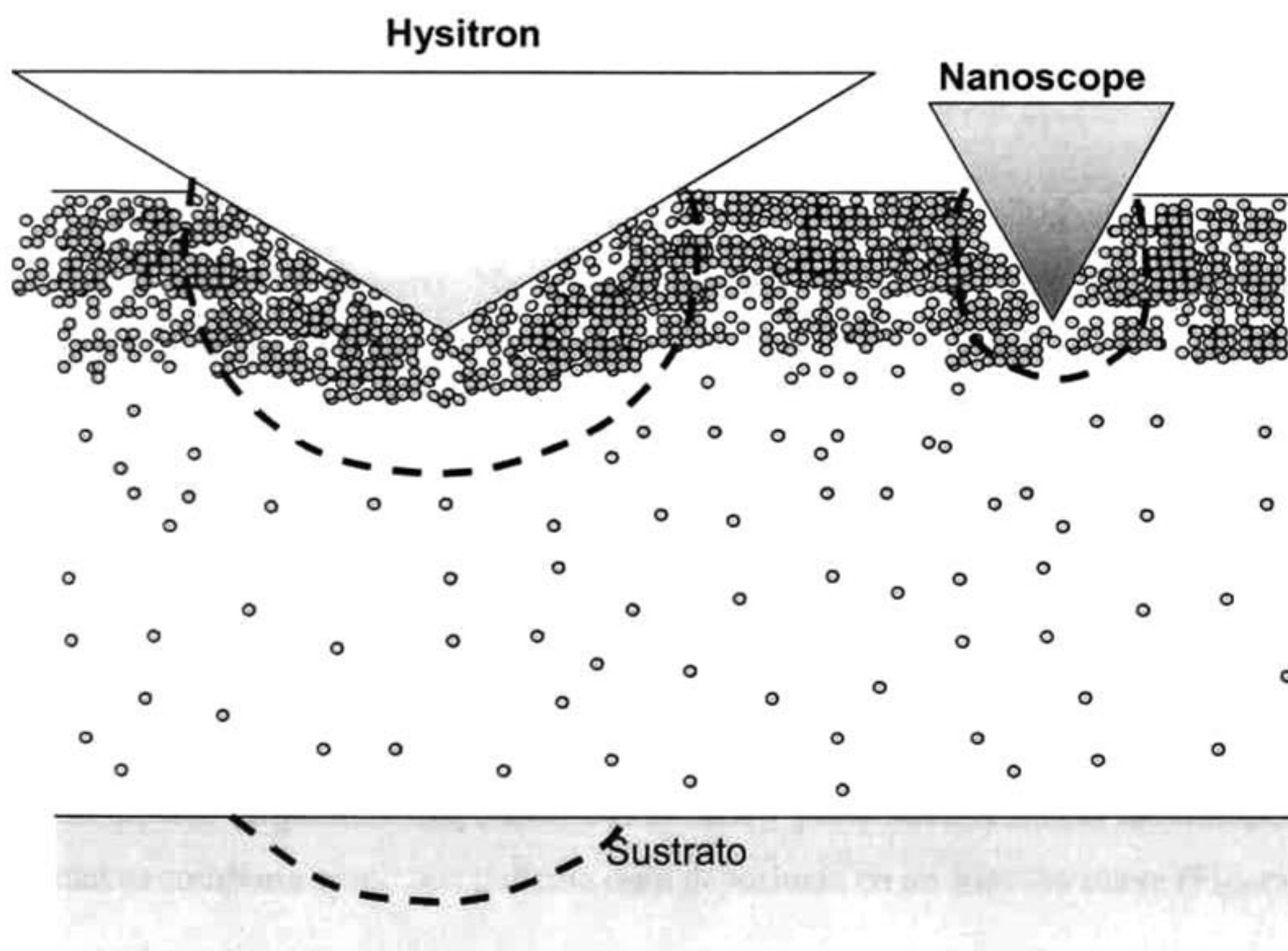


**Figura 59. Esquema de la penetración a una misma profundidad de las puntas de cada uno de los sistemas de nanoindentación.**

Recordemos que la dureza está relacionada inversamente con el área, pero directamente con la carga aplicada. Debido a esto al aplicar una misma carga a ambos sistemas, la punta del Hysitron penetrará menos que la del Nanoscope y la dureza será mayor en el sistema Nanoscope cuando la carga sea muy pequeña. Visto de otra manera (como se presenta esquemáticamente en la Figura 59), si consideramos los datos experimentales de ambos sistemas en los que se tienen aproximadamente la misma dureza ( $\sim 0.6 \text{ GPa}$ ) y la misma profundidad de penetración ( $\sim 100 \text{ nm}$ ), lo que encontraríamos es que la carga aplicada en el sistema Hysitron es de cerca de seis veces mayor que para el Nanoscope. De la misma manera, el área de contacto proyectada es más de ocho veces mayor que para la punta del sistema Nanoscope.

En la Figura 60 se presenta un esquema del posible efecto que causan las puntas de cada sistema de nanoindentación sobre el material. La punta del sistema Hysitron, al ser más grande, siente el efecto del sustrato mucho antes que el sistema Nanoscope. Esta hipótesis está basada en las posibles dimensiones del volumen del campo de deformación debajo de la punta las cuales deben estar correlacionadas de forma directamente proporcional al área de contacto.

Las mediciones del volumen de deformación causadas por el indentador han atraído la atención de un gran número de investigadores a través de los últimos años [Law93, Giu03]. En muchos materiales, sobre todo los que tienen un comportamiento rígido en su etapa de deformación lineal y lineal elástico a la fractura, tales como muchos monocristales cerámicos o el vidrio, es posible estudiar la superficie creada después de el ensayo de indentación, ya que se presenta la formación de grietas por clivaje. [Bra01, Zar03]. Ese tipo de mediciones pueden proveer de información muy valiosa que ayuden al entendimiento de la mayoría de los fenómenos involucrados en las diferentes etapas del ensayo mecánico de indentación. Sin embargo, este campo de estudio representa serias dificultades para su desarrollo experimental cuando se trata de materiales elastoplásticos y viscoelásticos, ya que el análisis de la superficie de fractura es difícil y puede constituir por si mismo todo un tema de investigación.

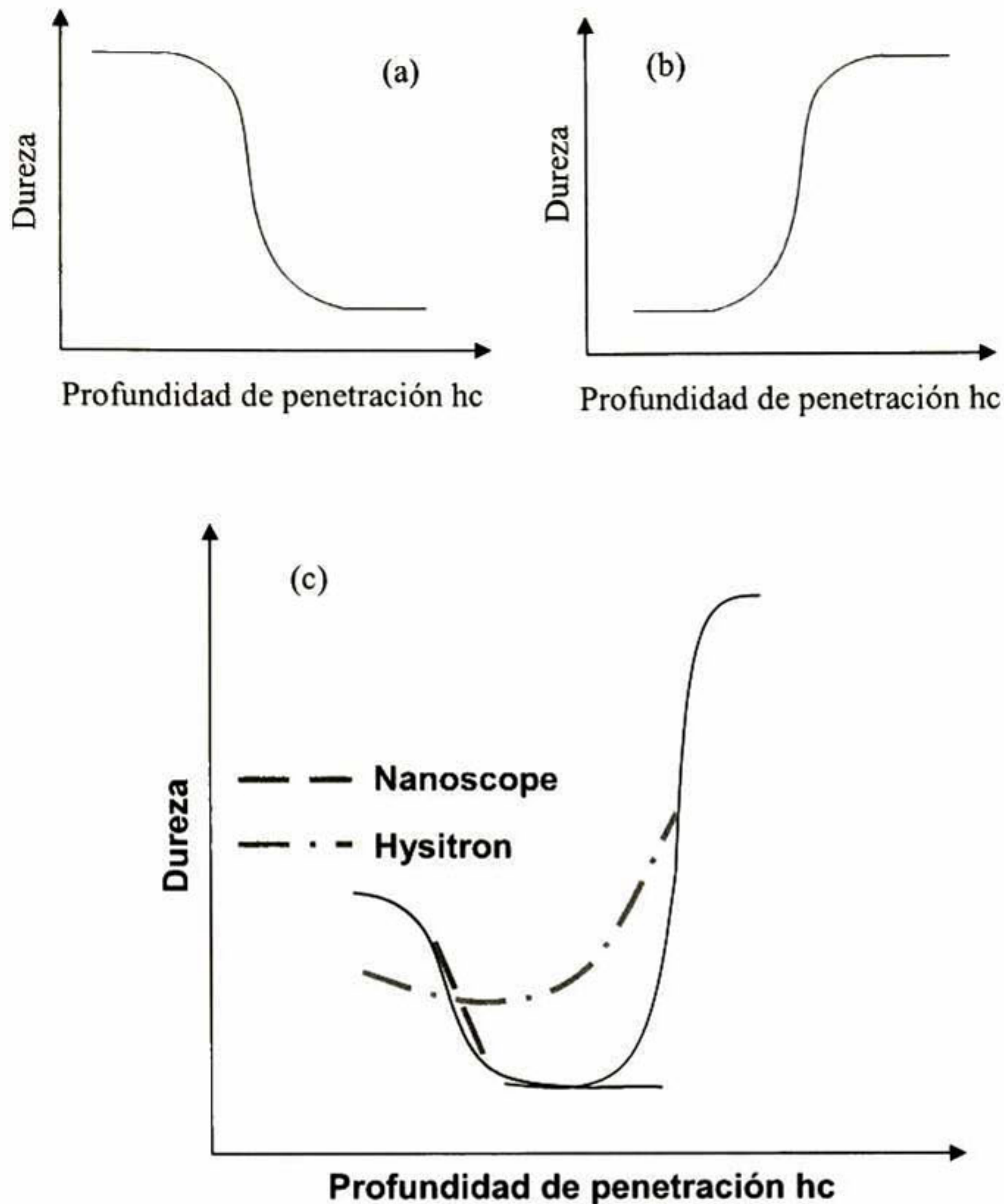


**Figura 60. Esquema del esfuerzo causado por la indentación de cada una de las puntas.**

En la Figura 61 se representa esquemáticamente el comportamiento que tendría una película dura con un sustrato suave (a), una película suave en un sustrato duro (b), comportamientos

que se pueden predecir sin ambigüedades si se utiliza el modelo del trabajo efectivo de indentación [Kor98]. En el esquema de la Figura 61 (c) se representa la combinación de ambas situaciones simulando el efecto del tamaño del indentador en el sistema del recubrimiento híbrido que nos ocupa. Esta representación esquemática esta basada en la hipótesis de que el indentador del sistema Hysitron al detectar tanto el efecto del sustrato como de la superficie a profundidades de penetración de aproximadamente el 10% del espesor de la película arroja un promedio de la dureza entre la superficie reforzada y la parte intermedia de la película. Es de esperarse que cuando se trata de recubrimientos homogéneos (monocapa), los valores de dureza sean constantes a profundidades de penetración menores al 10% del espesor de la película. Nuestros resultados muestran sin embargo una tendencia de variación de la dureza inversamente proporcional a la profundidad de penetración. Este resultado es un indicativo indiscutible de que el híbrido tiende a comportarse como un sistema bicapa. Experimentalmente ocurre que a profundidades de penetración muy pequeñas, el sistema Hysitron es sensible a los valores de dureza mayores de la capa más externa del recubrimiento híbrido.

Por otro lado, el sistema Nanoscope muestra resultados que sugieren una completa independencia del efecto del sustrato de vidrio. Este comportamiento puede explicarse nuevamente considerando el tamaño y la geometría más afilada del indentador, con el cual para alcanzar la profundidad de penetración de aproximadamente 100 nm (Figura 59) es necesaria una carga menor ( $\sim 38 \mu\text{N}$ ) comparando con la aplicada con el sistema Hysitron ( $\sim 229 \mu\text{N}$ ). Bajo estas condiciones se calculado que el área de contacto es hasta ocho veces menor que en el sistema Hysitron. Por lo tanto, como se esquematiza en la Figura 61 (c) la dureza obtenida del sistema Nanoscope es la correspondiente a la capa externa del recubrimiento (superficie mayormente reforzada + parte intermedia del recubrimiento híbrido) la cual se comporta como una película dura depositada en un sustrato suave (Figura 61 (a)).



**Figura 61.** Esquema de la hipótesis del comportamiento de la dureza en el caso de (a) una película dura sobre un sustrato suave, (b) una película suave sobre un sustrato duro y (c) la combinación de las dos anteriores. Cuando se miden con indentadores con claras diferencias en la geometría.

Si la hipótesis es cierta, la dureza medida con el sistema Hysitron, presentada en la Figura 58, a valores de  $\beta > 0.1$  es la combinación convencional del efecto del sustrato y recubrimiento. En el caso del rango  $\beta \leq 0.1$  el indentador con geometría Berkovich sólo distingue un pequeño efecto de la dureza de la superficie de la película reforzada y en general puede considerarse como un promedio de esa dureza con la de la parte intermedia del sistema compuesto.



Por otro lado, en el sistema Nanoscope se elimina el efecto del sustrato de vidrio como se puede observar en la Figura 58. El sistema solamente detecta la dureza de parte externa y la parte intermedia de la película de la misma manera que lo haría para un recubrimiento duro depositado sobre un sustrato suave, es decir, se comporta como un compuesto bicapa. Esto es debido a que por la geometría afilada de la punta, el volumen de deformación es pequeño.

## **6. Conclusiones.**

- La calibración exitosa del módulo de indentación del microscopio de fuerza atómica Nanoscope IV Dimension 3100 implica la determinación de los siguientes parámetros: sensibilidad y constante de rigidez del cantilever (spring constant), corrección de la inclinación del indentador (X-rotate) y del ángulo de barrido para la obtención de imágenes.
- Se propone determinar la sensibilidad del cantilever haciendo una calibración en un rango de cargas menores a 80  $\mu\text{N}$  en una muestra que presente comportamiento rígido elástico. Los datos así obtenidos se adecuan a una ecuación exponencial decreciente para después extrapolar a rangos de cargas mayores que se aplique en los ensayos de nanoindentación.
- El parámetro más importante para la cuantificación de la dureza de materiales es el área de contacto en función de la profundidad de penetración (función de área). La función de área se obtuvo midiendo directamente el área proyectada en todo el rango de profundidad de penetración por un lado y midiendo las características geométricas de las secciones transversales de las huella, en todos los casos realizadas en un material rígido plástico.
- La función de área debe ser determinada en cada sesión, esto para tomar en cuenta el desgaste de la punta.
- El uso de la función de área ideal propia de un indentador Berkovich para la punta de diamante de geometría piramidal de base triangular utilizada para nanoindentación en el sistema Nanoscope IV Dimension 3100, tal y como se utiliza en la literatura conduce un gran error en los cálculos de las propiedades mecánicas. En este sistema la función de área varía considerablemente de punta a punta y por su tamaño las variaciones de la geometría causadas por desgaste juegan un papel importante. Por lo tanto, la determinación experimental de la función de área debe realizarse en cada sesión de medición.
- El análisis de la dureza en función de la profundidad de penetración de los recubrimientos híbridos de polimetilmetacrilato +  $\text{SiO}_2$  reveló la presencia de un

reforzamiento más elevado en la superficie de la película del material híbrido, que es hasta de un orden de magnitud mayor al del PMMA.

- El análisis de los resultados experimentales de nanoindentación en los recubrimientos híbridos con el modelo del trabajo efectivo de indentación permite la deconvolución de la dureza de la superficie y del centro del recubrimiento híbrido, así como de la extracción del efecto en la dureza experimental a causa del sustrato (vidrio Corning).
- El comportamiento de la dureza en función de las composiciones de las películas del híbrido disminuye no linealmente con el incremento en contenidos de PMMA.
- En general el comportamiento mecánico de los recubrimientos híbridos fue muy superior al reportado para materiales similares.

**7. Referencias Bibliográficas.**

- [Alt04] Althof, B., Brannan, T., Cabasa, F., Dixon, F., Jacobs, L., Kelly, K., Mitchell, D., Nekorystnova, I., Norby, J., Popov, O., Rubenstein, S., Shimberg, B., Spragens, T., Yaremchuk, M., 2004. Sigma Plot for Windows Versión 9.0. Systat Software, Inc.
- [Asm] ASM Handbook Volume 8 Mechanical Testing and Evaluation. ASM international The materials information society.
- [Bin01] Binyang Du, Jieping Liu, Qingling Zhang, Tianbai He, 2001. Experimental measurement of polyethylene chain modulus scanning force microscopy. *Polymer* 42 (2001) 5901±5907.
- [Bra01] Bradby, J. E., Williams, S., Wong-Leung, J., Swain, M.V., Munroe, P., 2001. Mechanical deformation in silicon by micro-indentation. *J. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 5.
- [Bou85] Boussinesq, J., 1885. Application des polencials a letudes de l'equilibre et du mouvement des solids elastiques. Paris: Gauthier-Villars.
- [Bul90] S.J. Bull, D.S. Rickerby, 1990. *Surf. Coat. Technol.* 42, 149. En J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. *Surface and Coatings Technology* 139, 63-74.
- [Bul75] Bulychev, S.I., Alekhin, V.P., Shorshorov, M. Kh., Thernovskii, A.P., Shnyrev, G.D., 1975. *Zavod. Lab.* 41, 1137.
- [Bur87] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, 1987. *Thin Solid Films* 148 41-50, 51-65. En J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. *Surface and Coatings Technology* 139, 63-74.
- [Bur84] P.J. Burnett, T.F Page, 1984. *J. Mater. Sci.* 19 845-860. en J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. *Surface and Coatings Technology* 139, 63-74.

- [Cur83] Currey, J.D. Biological composites (1983), in An introduction to composite materials Cambridge University Press (1996).
- [Dep96] Department of polymer science, The University of Southern Mississippi. 1996. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/pmma.htm>
- [Dig00] Digital Instruments, 2000. Basic SPM Training Course. Veeco Metrology Group.
- [Dig00a] Digital Instruments, 2000. Dimension 3100 Manuals. Veeco Metrology Group.
- [Dig00b] Digital Instruments, 2000. Nanoindentation and Nanoscratching with SPMs For Nanoscope Version 4.32 Software. Veeco Metrology Group.
- [Doe86] Doerner, M. F., and Nix, W. D., 1986. A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.* 1, 601-609.
- [Erl00] Zur Erlangung der Würde, 2000. Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure. A nanoindentation study on carbon implanted Ti-6Al-4V.
- [Giu03] Giuliani, F., Lloyd, S.J., Vandeperre, L.J., and Clegg, W.C., 2003. Deformation in GaAs under Nanoindentation. *Proc. EMAG'03*, U. Oxford, 3-5.
- [Hay98] Hay, J.L., Hern, M.E.O., Oliver, W.C., 1998. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 522 Materials Research Society* pp 27-32.
- [Her81] Hertz, H., 1881. On contact of elastic solids. *J. Reine Angew. Math.* 92, 156-171.
- [Hul96] D.Hull and T.W. Clyne (1996) *An introduction to composite materials.* Cambridge University Press.
- [Hur04] Hurtado, M. A., 2004. Preparación y caracterización de recubrimientos de carbono tungsteno (W-C) preparados por DC cosputering. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro.
- [Jon84] B. Jonsson, S. Hogmark, 1984. *Thin Solid Films* 144 , 257-269. En J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. *Surface and Coatings Technology* 139, 63-74.
- [Kin87] King, R. B., 1987. *Int. J. Engng. Sci.* 3, 47.
- [Kno39] Knoop, F., Peters, G. and Emerson, W.B., 1939. A sensitive pyramidal diamond tool for indentation measurements. *J. Res. Nat. Bureau of Stand.* 23, 39-61.

- [Kor 98] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, 1998. Surf. Coat. Technol. 99, 171. En J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. Surface and Coatings Technology 139, 63-74.
- [Law93] Lawn, B., 1993. Fracture of brittle solids. Second edition. Cambridge University Press. 266-267.
- [Liv92] J. Livage, C. Schmutz, P. Griesmar et al., 1992. Proc. SPIE 1758, p. 274.
- [Lou86] Loubet, J. L., Georges, J. M., and Meille, G., 1986. Vickers indentation curves of elastoplastic materials. En Blau, P. J. and Lawn, B.R., 1986. Microindentation techniques en materials science and engineering. ASTM, Philadelphia pp. 72-89.
- [Lov29] Love, A. E. H., 1929. Philos. Trans. A. 228, 377.
- [Lov39] Love, A. E. H., 1939. Quart. J. Math. 10, 161.
- [Lys49] Lysaght, V.E., 1949. Indentation Hardness Testing. New York, NY: Reinhold Publishing Corp. 288.
- [Mam02] Mammeri, F., Rozes, L., Le Bourhis, E., Sánchez, C., 2002. Propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques inorganiques SiO<sub>2</sub>-PMMA. Matériaux 1-3.
- [Mar98] Martens, A.: Handbuch der Materialkunde für den Maschinenbau, Springer, Berlin, 1898, p. 234.
- [Mcc99] McClintock, F.A., Argon, A. S., 1999. Mechanical Behavior of Materials.
- [Mcc04] McCann, M. M., 2004. Nanoindentation of gold single crystals. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [Mey08] Meyer, E., 1908. Untersuchungen über Prüfung und Härte, Verein Deutscher Ingenieure Z. 52, 645-654.
- [Moh22] Mohs, F., 1822. Grundriß der Mineralogie, Dresden
- [Nan01] Nanoscope III, 2001, version 5.12r3. Digital Instruments, a Division of Veeco Instruments, Inc.
- [Oli92] Oliver, W.C. and Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load a displacement sensing indentation experiments. J. Mater, Res, 7, pp 1564-1583.
- [Pha92] Pharr, G. M., Oliver, W. C., Brotzen, F. R., 1992. J. Mater. Res. 7, 613.

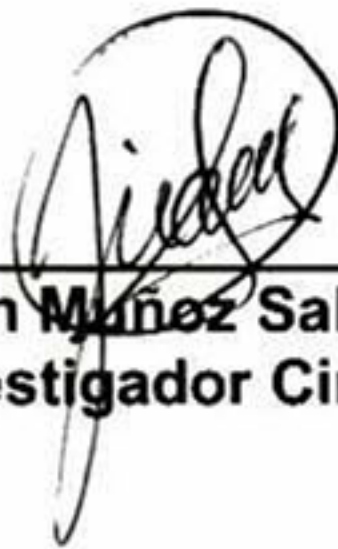
- [Rhe02] Rhee S-H, Choi J-Y. Preparation of a bioactive poly(methyl-methacrylate)/silica nanocomposite. *J Am Ceram Soc* 2002;85: 1318–20. En Sang-Hoon Rhee, Mi-Hye Hwang, Hyung-Jung Si, Je-Yong Choi, 2003. Biological activities of osteoblasts on poly(methyl methacrylate)/silica hybrid containing calcium salt. *Biomaterials* 24, 901-906.
- [Rit96] Rittel,D., Maigre, H., 1996. An investigation of dynamic crack initiation in PMMA. *Mech. Mater.* 28, 229-239. En O. Bougaut, D. Rittel, 2001. On crack-tip cooling during dynamic crack initiation. *International Journal of Solids and Structures* 38, 2517-2532.
- [Roc22] Rockwell, S. P., 1922. The testing of metals for hardness. *Trans. Am. Soc. Steel Treat.* 2, 1013-1033.
- [Rub04] Rubio,R. E., 2004. Materiales híbridos orgánico-inorgánico. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Querétaro. Facultad de Ingeniería.
- [Sar79] P.M. Sargent, 1979. PhD thesis, University of Cambridge. En J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. *Surface and Coatings Technology* 139, 63-74.
- [Sch03] Scholz, T., May, M., Swain, M. V., Schneider, G.A., Claussen, N., 2003, Nanoindentation measurements on infiltrated alumina aluminide alloys. *MK\_mk117822-30.4.03/druckhaus köthen*.
- [Sne65] Sneddon, I. N., 1965. *Int. J. Engin. Sci.*, 3,47. En la bibliografía 1.
- [Sti61] Stillwell, N. A. and Tabor, D., 1961. *Proc. Phys Soc. London.* 78, 169.
- [Süs04] Süske, E., Scharf, T., Krebs, H. U., Schaaf, P., Panchenko, E., Nelke, D., Buback, M. And Kiljewski, H., 2004. Variation of mechanical properties of laser deposited PMMA films during annealing. *Applied Physics*, 1295-1297.
- [Tab51] Tabor, D.,1951. *The hardness of metals*, Clarendon Press, Oxford. 175.
- [Tab96] Tabor, D., 1996. *Phil. Mag.* A 74 1207.
- [Tri96] Triboscope Nanomechanical Test System User's Manual. Ed. H. Inc. 1996, Minneapolis, MN.
- [Tsu97] Tsui, T. Y., Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1997. Indenter geometry effects on the measurement of mechanical properties by nanoindentation with sharp indenters,

in Thin films-stresses and mechanical properties VI, MRS Symposium Proc., vol 436, Materials Research Society, 147-152.

- [Tuc00] J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, S. J. Bull, R. I. Davidson, 2000. Surf. Coat. Technol. En J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. Surface and Coatings Technology 139, 63-74.
- [Tuc01] J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, 2001. Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings. Surface and Coatings Technology 139, 63-74.
- [Van00] Vanlandingham, M.R., Villarrubia, J.S., and Meyers G.,F., 2000. Nanoindentation of polymers: Overview. Polymer Preprints 41(2), 1412.
- [Voo98] Voort, G. F., Lucas, G. M., 1998. Advanced Materials & Processes, 9, 21.
- [Wsx02] Fernandez, R., Horcas, Colillas, 2002. WSxM 3.0. Scanning Probe Microscopy Software, Nanotec Electrónica.
- [Zar03] Zarudi, I., Zou, J., Zhang, L.D., 2003. Microstructures of phases in indented silicon: A high resolution characterization. Applied Physics Letters, Vol. 82:6, 874-876.
- [Zha00] Zhang, Y. and Wang, M., 2000. Mechanical characterization and optical properties analysis of organically modified silicates. Journal of Non-Chrystalline Solids, 271, 88-93.

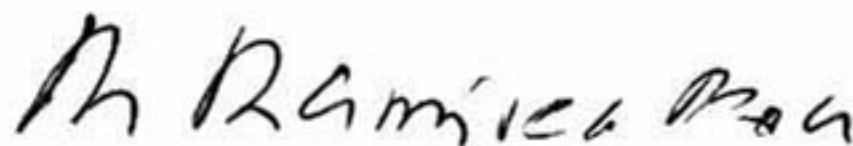


EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA C. MAGALY LÓPEZ GÓMEZ TITULADA: "CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DE NANOINDENTACIÓN ADAPTADO AL AFM Y SU APLICACIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE PMMA REFORZADO CON PARTÍCULAS DE  $\text{SiO}_2$ ", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TRES DÍAS DEL MES DE NOVIEMBRE DE 2004.



---

**Dr. Juan Muñoz Saldaña**  
**Profesor Investigador Cinvestav 3A**



---

**Dr. Rafael Ramírez Bon**  
**Profesor Investigador Cinvestav 3C**



---

**Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**  
**Profesor Investigador Cinvestav 3C**



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000007803